THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques LE GRAS
Licencié ès-Sciences
Ingénieur Chimiste U.A.M.

PREMIÈRE THÈSE

Sur quelques aspects de la réactivité des cétones α alléniques aliphatiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 mai 1966 devant la Commission d'examen

MM. P. ROUARD — *Président*

J. METZGER
M. BERTRAND — *Examinateurs*
P. MAITTE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques LE GRAS
Licencié ès-Sciences
Ingénieur Chimiste U.A.M.

PREMIÈRE THÈSE

Sur quelques aspects de la réactivité des cétones α alléniques aliphatiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 mai 1966 devant la Commission d'examen

MM. P. ROUARD *Président*

J. METZGER
M. BERTRAND } *Examinateurs*
P. MAITTE

FACULTÉ DES SCIENCES – UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

Doyens honoraires :

MM. MARCHAUD, TRAYNARD, CORROY, CHOUX.

Professeurs honoraires

MM. J. MARCHAUD, E. TRAYNARD, C. PETIT, R. THIRY, J. BOSLER, A. TIAN, L. MARGAILLAN, P. BENOIT, H. CABANNES, P. CHOUX, G. LIANDRAT, R. CERIGHELLI, C. CORROY, E. CALVET, L. ROYER

Doyen :

M. P. ROUARD

Assesseurs :

MM. A. GUILLEMONAT, J.M. PERES

Secrétaire principal honoraire :

M. H. LANFRANCHI

Conseiller, chef des services administratifs :

M. C. MOYNAULT

Professeurs

MM.	J. VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	H. PRAT	Botanique
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. ABELOOS	Biologie générale
	R. MERIGOUX	Physique industrielle
	P. VINCENSINI	Calcul différentiel et intégral
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère et météorologie
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	J.M. PERES	Océanographie biologique
	G. CARPENI	Chimie M.P.C.
	C. JAUSSERAN	Physique expérimentale
	R. MOLINIER	Biologie végétale
	Y. DOUCET	Physique M.P.C.
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	P. COTTON	Electronique
	J. METZGER	Chimie S.P.C.N.
	J. TIMON-DAVID	Zoologie
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALE	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	J. PAILLARD	Psycho-physiologie
	L. SAVIDAN	Chimie systématique
	D. KASTLER	Physique théorique
MM.	P. BOUSQUET	Physique S.P.C.N.
	P. PESTEIL	Physique C.P.E.M.
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	M. PERROT	Physique
	P. QUEZEL	Botanique
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie théorique
Mme	S. TAXY	Géologie historique
MM.	R. MONIER	Chimie biologique
Mme	M.L. FURNESTIN	Biologie animale S.P.C.N.
MM.	M. BERTRAND	Chimie S.P.C.N.
	J. TROMPETTE	Physique S.P.C.N.
	A. ARAGNOL	Mathématiques
	M. LAFFITTE	Chimie M.P.C.
	R. FRAÏSSE	Mathématiques
Mme	C. BLANCHARD	Mathématiques
MM.	R. NEGRE	Biologie végétale
	A. PENELOUX	Chimie
	R. BUVAT	Cytologie et biologie végétale
	R. COULON	Physique
	H. MOREL	Analyse numérique

Professeurs sans chaire

Mlle	C. CLARION	Mécanique des fluides
MM.	R. AMAR	Biologie animale S.P.C.N.
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	L. DEVEZE	Biologie marine
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	L. SIDERIADES	Dynamique des vibrations
	J. MANDELBROJT	Physique nucléaire
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique
	J. BLANC	Géologie marine
	R. CHANDEBOIS	Biologie animale
	A. BOURDILLON	Biologie animale
MM.	R. PHILIP	Physique
	M. BIZOUARD	Physique
	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées
	J. RICARD	Botanique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	J.P. DAVID	Physique
	H. BODOT	Chimie
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
	G. DUCET	Agronomie tropicale
Mme	F. TISON	Mathématiques (Avignon)

Maîtres de conférences

MM.	MOLINIER Roger	Biologie végétale
	H. PATIN	Chimie M.P.C.
	J. HENNEQUIN	Electronique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	S. COMBET	Chimie
	M. ZERNER	Mathématiques M.P.C.
	J.C. MAIRE	Chimie C.P.E.M.
	Y. POIRIER	Physique (Avignon)
Mlle	L. LAGARDE	Chimie minérale
Mlle	S. GUEIRARD	Pétrographie
MM.	C. FEUGEAS	Chimie
	J. CABANE	Chimie
MM.	G. RASIGNI	Physique
	H. BACRY	Physique théorique
	G. LAPLUYE	Chimie (C.E.S.S. La Réunion)
Mme	L. CARBONNEL	Chimie (Avignon)
MM.	R. GARRON	Physique expérimentale
	J. BOULON	Astronomie
Mlle	M. PICHENOT	Biologie végétale
MM.	M. SIMON	Physiologie animale
	M. CADILHAC	Physique
	A. PONS	Biologie végétale
	M. EGO	Mathématiques (C.E.S.S. la Réunion)
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	P. BILLARD	Mathématiques (Avignon)

Chargés de conférences

MM.	J. MORIN	Neurophysiologie
	H. GAVINI	Psycho-physiologie
	P. JEAN	Physique
	J. SENEZ	Chimie biologique
Mme	M. COTTON	Mathématiques
M.	H. GASTAUD	Neurophysiologie
Mme	D. SCHACHTER	Ecologie terrestre et limnique
MM.	L. CASSAND	Physiologie animale
	L. GARNIER	Physiologie animale
	A. GILET	Mathématiques
	J. HALADJIAN	Chimie M.P.C.
	J. CARMONA	Mathématiques M.P.C.
MM.	M. BOURG	Physique C.P.E.M.
	A. ROBILLARD	Chimie
	J. GONELLA	Physique
	G. PEIFFER	Chimie
	J. VALLIER	Physique
	P. BOIVINET	Chimie
	R. DUMAS	Mathématiques
	M. BENARROCHE	Physique
	L. SARDA	Chimie biologique
	LADZUNSKI	Chimie biologique
	J.P. ROGGERO	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale

UNIV. LEIDEN BIBL.

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma femme

A mes beaux-parents

A mon Maître

Monsieur le Professeur M. BERTRAND

Hommage respectueux et reconnaissant.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur le Professeur M. BERTRAND.

Les précieux conseils et les encouragements qu'il m'a toujours prodigués avec tant de sollicitude m'ont permis d'élaborer cette thèse.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mon profond dévouement et de mon respectueux attachement.

Qu'il me soit permis d'adresser mes sentiments respectueux et mes sincères remerciements à MM. Les Professeurs :

P. ROUARD, Doyen de la Faculté des Sciences de Marseille, Professeur de Physique Générale.

J. METZGER, Professeur de Chimie Organique à la Faculté des Sciences de Marseille.

P. MAITTE, Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Paris.

qui ont bien voulu me faire l'honneur d'être membres du Jury.

Monsieur H. NORMANT, Professeur de Chimie Organique à la Faculté des Sciences de Paris, a bien voulu me faire l'honneur, malgré ses très lourdes occupations, de prendre connaissance de mon travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes remerciements déférents.

Je ne saurais oublier l'aide précieuse que m'ont apportée Monsieur le Professeur J. CHOUTEAU, Directeur du Centre Technique de Spectrographie infrarouge de la Faculté des Sciences de Marseille et ses collaborateurs Mademoiselle G. DAVIDOVICS et J. FIGARELLA pour l'enregistrement et l'interprétation de la plupart des spectres infrarouges des composés étudiés au cours de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma vive reconnaissance.

Il m'est également agréable d'adresser mes remerciements sincères à Monsieur R. JACQUIER, Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Montpellier et à Monsieur J. ELGUERO, chargé de recherches au C.N.R.S., pour les entretiens fructueux qu'ils ont bien voulu m'accorder et qui ont permis l'interprétation des résultats obtenus en série pyrazolique.

Les analyses centésimales ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Industrielle, sous la direction de Monsieur le Professeur J.C. TRAYNARD.

Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je demeure très obligé envers Monsieur le Professeur D. GAGNAIRE de la Faculté des Sciences de Grenoble, qui a bien voulu interpréter un spectre de résonance magnétique nucléaire permettant de ce fait la résolution d'un délicat problème de structure.

Monsieur J.E. VINCENT, Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Marseille m'a toujours apporté son aide efficace et amicale dans le domaine de la résonance magnétique nucléaire. Je l'en remercie très sincèrement.

Que mes camarades du Laboratoire de Chimie S.P.C.N. B et ceux qui de diverses manières m'ont aidé dans la réalisation de ce travail, soient assurés de ma gratitude et de mon amitié.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 10

CHAPITRE I - Obtention des cétones alléniques conjuguées
$R^1 - CO - \underset{\underset{R^2}{|}}{C} = C = CH_2$

Généralités 17

I - Préparation des alcools secondaires β acétyléniques
$R - CHOH - CH_2 - C \equiv CH$ ou $R^1 - CHOH - \underset{\underset{R^2}{|}}{CH} - C \equiv CH$ 17

II - Oxydation des alcools β acétyléniques
Identification des produits 19

III - Isomérisation des cétones β acétyléniques
$R - CO - CH_2 - C \equiv CH$ 22

IV - A Séparation des cétones β acétyléniques 24
B Mécanisme de leur isomérisation 25

a) en milieu acide 26
b) en milieu basique 29

V - Etude des spectres infrarouges des cétones α alléniques .. 31

VI - Spectres ultraviolets des cétones alléniques 36

CHAPITRE II - REDUCTION DES CETONES α ALLENIQUES

Généralités 38

I - Addition des organométalliques ou des réactifs apparentés. 39

A Action des solutions de GRIGNARD 39
B Addition des organolithiens 49
C Action des réactifs de REFORMATSKY 50

II - Transferts d'hydrure 53

A Action de l'isopropylate d'aluminium 53

Pages

B Réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium 58

CHAPITRE III - ACTION DES HALOGENURES DE PHOSPHORE SUR LES ALCOOLS ALLENIQUES

Généralités 61

A Synthèse des dérivés alléniques α halogénés
R - CH(X) - CH = C = CH_2 61

B Solvolyse de composés alléniques
R - CH(L) - CH = C = CH_2 70

CHAPITRE IV - LES CETONES α ALLENIQUES ET LES REACTIONS DE DIELS - ALDER

Généralités 78

I - Cas du diméthyl-2,3 butadiène-1,3 80

II - Cas du cyclopentadiène 81

III - Cas du furanne 87

CHAPITRE V - ADDITION DE QUELQUES REACTIFS NUCLEOPHILES OXYGENES OU AZOTES

Généralités 97

A Addition des alcools sur les cétones α alléniques 98
Obtention d'éthers allyliques et propargyliques d'énols. Etude de la transposition de CLAISEN - COPE .....

B Synthèses univoques dans la série du pyrazole 112

CONCLUSION 122

BIBLIOGRAPHIE 127

ANNEXE - Spectres infrarouges de quelques composés obtenus au cours de ce travail 131

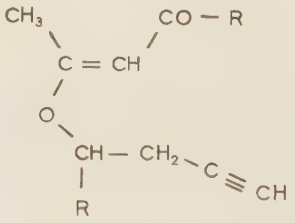
INTRODUCTION

Après être restée longtemps en sommeil, la Chimie des composés alléniques connaît depuis un peu plus d'une décade un nouvel essor, favorisé tant par la découverte de voies d'accès élégantes et commodes à des espèces qui furent longtemps considérées comme des curiosités de laboratoire, que par le développement des méthodes physiques d'étude des structures, méthodes dont le chimiste organicien fait aujourd'hui largement usage.

Parmi les nombreux composés alléniques dont l'étude mérite d'être envisagée, les cétones du type R - CO - CH = C = CH_2 (où R est un radical aliphatique) qui constituent une nouvelle classe de cétones conjuguées et ne peuvent manquer de présenter des analogies avec les cétones α,β éthyléniques ou α,β acétyléniques, n'ont fait l'objet que de travaux clairsemés (1) (2) (3). Nous avons entrepris d'en faire une étude plus systématique et plus approfondie.

Un tel projet exige que l'on soit en mesure de préparer, à partir de composés eux-mêmes facilement accessibles et avec des rendements acceptables, des réactifs de base ayant un degré de pureté suffisant. Ces impératifs nous ont conduit à reprendre l'oxydation des alcools acétyléniques secondaires R - CHOH - CH_2 - C ≡ CH par le mélange sulfochromique en milieu acétonique, réaction déjà utilisée par M. BERTRAND pour la synthèse des cétones R - CO - CH = C = CH_2 (4).

En maintenant la température du milieu réactionnel au voisinage de -15°C, il est possible d'obtenir des taux de conversion élevés en cétone, mais on recueille alors un mélange de cétone β acétylénique vraie et de cétone allénique. Cette dernière résulte d'une prototropie qui peut se produire aussi bien en milieu basique qu'en milieu acide, ce qui explique les résultats observés par M. BERTRAND. On recueille également une certaine quantité d'alcool non oxydé et un éther d'énol



résultant de l'addition de l'alcool acétylénique sur la cétone allénique.

La séparation des deux cétones isomères n'ayant pu être réalisée par distillation, nous avons dû mettre à profit les propriétés diénophiles de la cétone allénique conjuguée (c.f. Chap. IV) pour isoler la cétone β acétylénique à l'état pur, afin d'étudier les conditions optimales de l'isomérisation cétone β acétylénique ⟶ cétone allénique, et le mécanisme de cette isomérisation.

En définitive, les cétones alléniques R - CO - CH = C = CH_2 pourront être obtenues en deux étapes, à partir des alcools β acétyléniques, avec des rendements de 50 % à 55 % suivant le schéma

$$R - CHOH - CH_2 - C \equiv CH \xrightarrow[\text{acétone}]{1/\ CrO_3,\ H_2SO_4} \left\{ \begin{array}{l} R - CO - CH_2 - C \equiv CH \\ \\ R - CO - CH = C = CH_2 \end{array} \right. \xrightarrow[2/\ \text{Distillation}]{1/\ CO_3K_2\ \text{aq.}} R - CO - CH = C = CH_2$$

2/ Distillation

Les cétones isolées sont très pures. Leurs spectres ultraviolets ont été enregistrés dans des solvants de polarité différente et leurs spectres infrarouges ont été étudiés dans le but d'attribuer les bandes qu'ils présentent, et de préciser les modes de déformation de la molécule. L'ensemble de ces résultats est exposé dans le chapitre I.

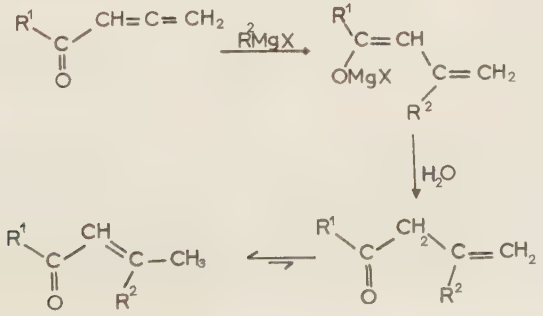
La réduction des cétones alléniques conjuguées par les réactifs de Grignard, les organolithiens ou les réactifs de Réformatsky d'une part, à l'aide de l'isopropylate d'aluminium ou de l'hydrure de lithium et d'aluminium d'autre part, fait l'objet du chapitre II.

Lorsqu'on les oppose aux réactifs de Grignard, les cétones alléniques conjuguées ont un comportement analogue à celui des cétones α, β éthyléniques. La nature du produit obtenu dépend de la structure de l'organomagnésien.

Avec les organomagnésiens saturés on observe la formation d'une cétone α,β éthylénique provenant d'une addition en 1-4 sur la cétone

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH = C = CH_2,$$

suivie d'une équilibration de la cétone allylique obtenue au moment de l'hydrolyse de l'énolate



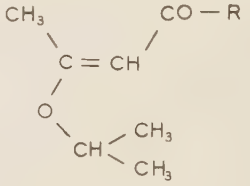
Avec le magnésien allylique ou propargylique, on obtient un alcool allénique tertiaire

$$R^1 - \underset{\underset{R^2}{|}}{C}(OH) - CH = C = CH_2 \qquad (\text{avec } R^2 = -CH_2 - CH = CH_2 \text{ ou } -CH_2 - C \equiv CH)$$

résultant de l'addition du réactif sur le groupement carbonyle (addition 1,2).

L'étude du comportement des cétones alléniques conjuguées vis à vis d'un organolithien ou d'un réactif de Reformatsky constitue la suite logique de l'étude précédente. L'action des lithiens et des réactifs de Reformatsky préparés à partir du zinc ne donnent pas les résultats escomptés : La réaction conduit immanquablement à un polymère non distillable. Des β hydroxyesters alléniques $H_2C = C = CH - \underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - CH_2 - CO\,OC_2H_5$ peuvent cependant être obtenus avec des rendements normaux si on substitue le magnésium au zinc dans la préparation du réactif de Reformatsky.

L'isopropylate d'aluminium étant un réducteur sélectif du groupement carbonyle et permettant, en particulier, de réduire les cétones α,β insaturées en alcools insaturés, il était raisonnable de penser que les cétones alléniques conjuguées pourraient être réduites en alcools alléniques secondaires au moyen de ce réactif. L'étude des produits de la réaction montre qu'il en va tout autrement : le seul produit isolé, obtenu avec un rendement de 80 %, est un cétoéther d'énol

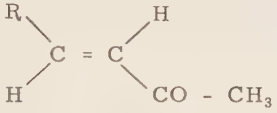


formé par addition d'alcool isopropylique sur la cétone (c.f. Chap. V). Ce cétoéther traité par l'isopropylate d'aluminium en présence d'alcool isopropylique, dans les conditions qui provoquent la réduction des dérivés carbonylés α,β éthyléniques, reste inchangé.

Ce résultat inattendu nous a amené à utiliser un autre agent réducteur également connu pour sa sélectivité, l'hydrure de lithium et d'aluminium. La réaction ne présente aucune anomalie et conduit, avec des rendements à peu près quantitatifs aux alcools alléniques secondaires $R - CHOH - CH = C = CH_2$.

Ces alcools constituent une voie d'accès possible aux dérivés alléniques halogénés en α $R - \underset{\underset{X}{|}}{CH} - CH = C = CH_2$ (où X = Br ou Cl), composés dont l'existence, même en milieu faiblement polaire, a pu paraitre douteuse. En effet, ces alcools traités par le tribromure ou le pentachlorure de phosphore donnent les dérivés halogénés correspondants avec de bons rendements. Par contre, l'utilisation d'autres réactifs halogénés, également susceptibles de provoquer la substitution du groupement hydroxyle par un atome d'halogène, tels que les hydracides HCl et HBr ou le chlorure de thionyle, conduit à des

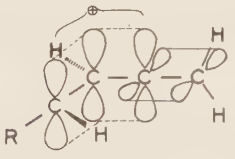
mélanges d'halogéno-4 diène-1,2 R - $\underset{\displaystyle X}{\overset{|}{CH}}$ - CH = C = CH_2 et d'halogéno-2 diène-1,3 R - CH = CH - CX = CH_2, ce dernier étant généralement le produit principal.

Alcools et halogénures alléniques ne peuvent manquer de présenter des analogies avec les dérivés allyliques. On constate, par exemple, que les alcools alléniques secondaires R - $\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH}}$ - CH = C = CH_2 subissent en milieu acide une transposition allylique se traduisant par la formation d'une cétone α,β éthylénique trans  souillée d'une trace d'isomère cis.

Les halogénures R - $\underset{\displaystyle X}{\overset{|}{CH}}$ - CH = C = CH_2 donnent en milieu fortement ionisant (solutions aqueuses de sels) deux halogénodiènes isomères R - CH = CH - CX = CH_2 cis et trans et une cétone éthylénique trans.

Pour tenter de préciser la nature de l'intermédiaire impliqué dans ces réactions, nous avons étudié la répartition des produits obtenus par hydrolyse en milieu acide et en présence d'halogénures (K Br ou KCl), des substrats alléniques dont nous disposions, alcools, bromures, chlorures.

L'analyse des produits par chromatographie en phase vapeur montre que pour une série R - $\underset{\displaystyle L}{\overset{|}{CH}}$ - CH = C = CH_2 (R identique, L différent) les proportions des divers produits formés (cétone, halogéno-2 diène-1,3 cis et trans) sont sensiblement constantes quelle que soit la nature du groupement libérable L (OH_2, Br, ou Cl). Ces produits sont donc formés à partir d'un intermédiaire unique à courte durée de vie qui ne peut être que le carbocation stabilisé par conjugaison.

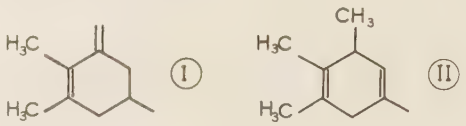


Cette étude fait l'objet du chapitre III.

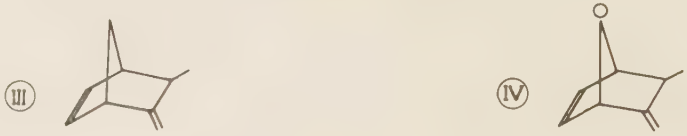
Les composés à liaisons multiples activées par un groupement carbonyle en α sont généralement de bons diénophiles et ont été largement utilisés dans les synthèses de DIELS-ALDER (5). Le comportement des cétones alléniques conjuguées vis à vis des diènes conjugués cycliques ou à chaîne ouverte est examiné dans le chapitre IV.

Alors que les réactions de cycloaddition des allènes sont maintenant classiques (6)... on ne connaît que peu d'exemples d'utilisation de composés alléniques en synthèse diénique (7)... Dans ce type de synthèse, les cétones alléniques conjuguées manifestent une réactivité assez remarquable. Opposées au diméthyl-2,3 butadiène-1,3, au cyclopentadiène ou au furanne, elles con-

duisent avec d'excellents rendements et dans des conditions très douces soit à des dérivés acylés du méthylène-1 diméthyl-2,3 cyclohexène-1 (I) et du triméthyl-1,2,3 cyclohexadiène-2,4 (II),

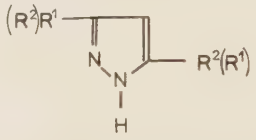


soit à des dérivés acylés du méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptène-5 (III) ou de l'époxy-1,4 méthylène-2 cyclohexène-5 (IV)

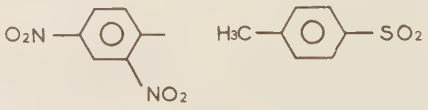


Enfin le chapitre V rassemble les résultats de l'étude des réactions d'addition sur les cétones alléniques conjuguées de divers réactifs nucléophiles dont le centre actif est un atome d'azote ou d'oxygène.

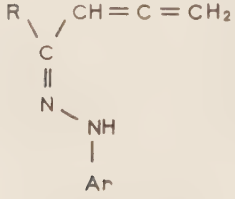
M. BERTRAND a montré que l'hydrazine réagissait sur les cétones alléniques en solution alcoolique pour donner des diacoyl 3,5 pyrazoles (1).

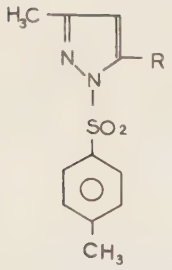


Notre but était de voir si l'utilisation d'hydrazines substituées par des groupements fortement attracteurs tels que

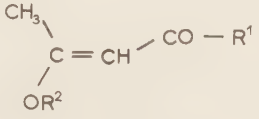


et par conséquent moins nucléophiles que l'hydrazine elle-même, ne permettrait pas d'obtenir des hydrazones alléniques dont certaines, les tosylhydrazones en particulier, auraient pu donner lieu à des applications intéressantes. Nous avons échoué dans cette voie. L'hétérocyclisation se produit invariablement et conduit à des pyrazoles. L'examen des produits en résonance magnétique nucléaire a toutefois permis de mettre en évidence un résultat intéressant sur le plan du mécanisme de la réaction : les diacoyl-3,5 tosyl-1 pyrazoles obtenus avec la tosylhydrazine ont une structure unique





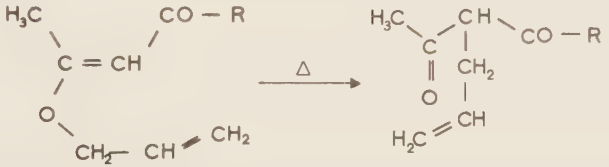
En présence de bases, l'addition nucléophile d'alcools saturés, éthyléniques ou acétyléniques sur les cétones alléniques conjuguées donne des éthers d'énols acylés du type



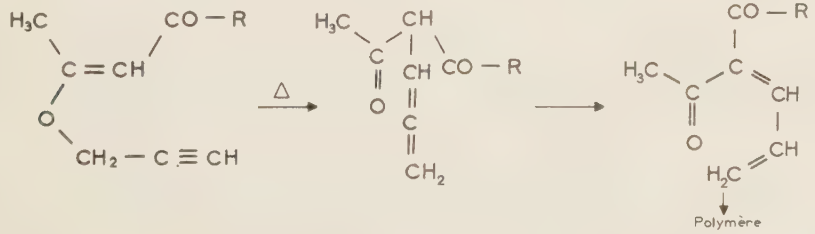
(avec $R^2 = CH_3$, iC_3H_7, $-CH_2 - CH = CH_2$, $- CH_2 - C \equiv CH$, $CH_2 - C = C - CH_3$)

Les cétoéthers allyliques et propargyliques se sont révélés pleins d'intérêt :

Les éthers allyliques subissent par chauffage modéré une transposition thermique du type CLAISEN-COPE qui les transforme en β dicétones C - allylées avec des rendements à peu près quantitatifs.

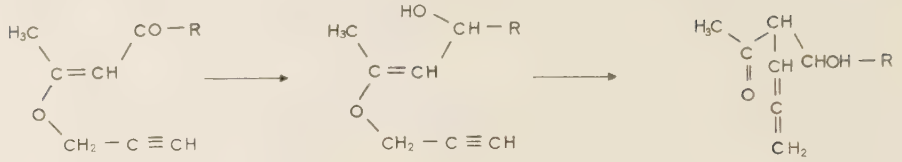


Traités dans les mêmes conditions, les éthers d'énols propargyliques conduisent à des polymères non distillables, la β dicétone C - allénylée formée s'isomérisant vraisemblablement en dicétone diénique conjuguée qui se polymérise dans les conditions de l'opération



Mais si on réduit le groupement carbonyle des cétoéthers d'énol par l'hydrure de lithium et d'aluminium et qu'on chauffe les alcools obtenus, la transposition thermique se produit et donne des β cétols alléniques qu'il est

possible, dans quelque cas, d'isoler à l'état pur.



Tels sont les principaux résultats obtenus au cours de ce travail. Ils seront exposés suivant le plan défini dans cette introduction.

CHAPITRE I

OBTENTION DES CÉTONES ALLÉNIQUES CONJUGUÉES

$$R^1 - CO - \underset{\underset{R^2}{|}}{C} = C = CH_2 \quad (R^2 = H \text{ ou alcoyle})$$

Par oxydation d'alcools secondaires β acétyléniques

Étude de ces cétones en spectrométrie IR et UV

La littérature ne mentionne que peu de travaux relatifs à la synthèse des cétones alléniques conjuguées :

Mme F. GAUDEMAR - BARDONE a obtenu et décrit trois cétones alléniques arylées $C_6 H_5 - CO - \underset{\underset{R^1}{|}}{C} = C = CH - R^2$ (3)

M. BERTRAND a préparé plusieurs cétones aliphatiques

$$R - CO - CH = C = CH_2$$

et abordé leur étude (4).

Enfin d'autres auteurs parmi lesquels on peut citer J.H. WOTIZ et D.E. MANCUSO (2), F.Y. PERVEEV (8) et A.E. FAVORSKY (9) ont réussi à synthétiser quelques cétones alléniques de divers types.

L'oxydation des alcools β acétyléniques secondaires

$$R^1 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{R^2}{|}}{CH} - C \equiv CH \quad (R^2 = H \text{ ou alcoyle})$$

par le mélange sulfochromique en milieu acétonique, technique utilisée par M. BERTRAND, constitue une méthode intéressante dans la mesure où les alcools β acétyléniques traités peuvent être préparés facilement. Il en est ainsi depuis les travaux de M. GAUDEMAR sur le magnésien du bromure de propargyle.

Nous avons donc repris cette réaction en modifiant la technique opératoire dans le but d'isoler la cétone β acétylénique primitivement formée et d'étudier le mécanisme de son isomérisation en cétone allénique.

Nous nous sommes également attaché à identifier les produits secondaires de façon à dresser un bilan aussi complet que possible de la réaction.

I - PREPARATION DES ALCOOLS SECONDAIRES β ACETYLENIQUES

$R - CHOH - CH_2 - C \equiv CH$ ou $R^1 - CHOH - \underset{\underset{R^2}{|}}{CH} - C \equiv CH$.

Les alcools acétyléniques vrais secondaires ou tertiaires étaient des

réactifs peu courants jusqu'en 1956. Ils pouvaient être obtenus

- par débromhydratation d'alcools β éthyléniques bromés (10).
- par réaction entre le bromure de propargyle et les aldéhydes ou les cétones en présence de zinc, cette dernière méthode n'étant pas utilisable dans tous les cas.

C'est à M. GAUDEMAR que revient le mérite de les avoir rendus facilement accessibles (11). Nous avons donc adopté la technique décrite par cet auteur et qui consiste à opposer un dérivé carbonylé, aldéhyde ou cétone, au magnésien du bromure de propargyle.

Le bromure acétylénique préparé selon la méthode de KIRMANN (12) est isolé du milieu réactionnel par distillation sous pression réduite, puis rectifié deux fois sur une bonne colonne. Cette précaution améliore nettement le rendement de la préparation de son magnésien.

1/ **Alcools du type** R - CH(OH) - CH_2 - C ≡ CH

Mode opératoire :

Dans un ballon de 5 litres, équipé d'un agitateur central à joint de mercure, d'une ampoule à brome et d'un tube à dégagement protégé par un piège à chlorure de calcium, on introduit 120 g de magnésium en tournures que l'on recouvre d'éther anhydre. 2 à 3 g de chlorure mercurique sont alors additionnés. Après 1 heure d'agitation, quelques centimètres cubes de bromure de propargyle pur sont ajoutés. La réaction démarre aussitôt. Le ballon est alors plongé dans l'eau et la glace. (Cette température est maintenue durant toute la réaction).

A ce moment, on ajoute en un goutte à goutte lent, la quantité théorique de bromure de propargyle en solution dans quatre fois son poids d'éther anhydre.

La vitesse d'addition est réglée de façon telle, que l'on n'observe aucun dégagement gazeux à la sortie de l'appareil. Dans ces conditions, la préparation de 5 moles de magnésien nécessite environ 40 heures.

L'addition terminée, le ballon est plongé dans un mélange réfrigérant dont la température est maintenue à -20°C. On introduit alors en un goutte à goutte assez rapide et en agitant vigoureusement, l'aldéhyde en solution dans son volume d'éther anhydre. La réaction demande ainsi 3 heures. Il est à noter qu'une addition trop lente abaisse le rendement en alcool, la combinaison magnésienne se prenant en masse avant la fin de l'addition.

Celle-ci terminée, on abandonne une nuit à température ambiante, puis le produit de la réaction est hydrolysé. Après extractions et traitements habituels l'alcool β acétylénique est distillé sous pression réduite.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

R - CHOH - CH_2 - C ≡ CH

R	Rdt	E °C/mm	n_D	d_4	RM_D calc.	RM_D exp.	Spectre IR : cm^{-1}		
							ν(OH)	ν(≡C-H)	ν(C≡C)
CH_3	65	125/760	1,4382 (20°C)	0,9013 (20°C)	24,81	24,47	3340	3320	2110
C_2H_5	70	58-59 /25	1,4437 (20°C)	0,8918 (20°C)	29,43	29,18	3330	3320	2110
n-C_3H_7	75	59/12	1,4446 (20°C)	0,8785 (20°C)	34,05	33,90	3340	3320	2119
i-C_3H_7	70	46/9	1,4467 (20°C)	0,8844 (20°C)	34,05	33,82	3340	3320	2119
H_2C=CH-	63	62/24	1,4640 (19°C)	0,920 (19°C)	28,96	28,79	3320	3300	2118

Le dosage de la fonction acétylénique de ces alcools indique qu'ils sont à 96 - 98 % de pureté. Leurs spectres infrarouges ne présentent pas les bandes caractéristiques des enchaînements allénique ou acétylénique bisubstitué.

2/ **Alcools du type** $R^1 - CHOH - \underset{\displaystyle R^2}{\underset{|}{CH}} - C \equiv CH$.

Pour préparer ces alcools, on peut évidemment penser à l'action d'un aldéhyde R^1-CHO sur le magnésien du bromure secondaire α acétylénique R^2 - CHBr - C ≡ CH, selon la méthode qui vient d'être décrite. Dans ce cas cependant, les rendements sont nettement diminués par la réaction de duplication (*). D'après PRÉVOST et GAUDEMAR (13), il est préférable de remplacer le magnésium par l'aluminium. En utilisant le mode opératoire décrit par ces deux auteurs, nous avons pu préparer :

le n-propyl-3 heptyne-1 ol-4 : $n\text{-}C_3H_7 - CHOH - \underset{\displaystyle n.\,C_3H_7}{\underset{|}{CH}} - C \equiv CH$

Rendement : 40 % Eb_{8mm} = 82-84°C. n_D^{19} = 1,4492 d_4^{19} = 0,8646

RM_D calc : 47,90 RM_D exp : 47,78

Spectre infrarouge = ν(OH) : 3470 cm^{-1} ν(C≡C) : 2140 cm^{-1}

ν(≡CH) : 3330 cm^{-1}.

II - OXYDATION DES ALCOOLS β ACETYLENIQUES. IDENTIFICATION DES PRODUITS DE LA REACTION.

L'oxydation des alcools β acétyléniques vrais R-CHOH - CH_2 - C ≡ CH selon la méthode décrite par M. BERTRAND (4) conduit uniquement aux cé-

---

(*) Y. PASTERNAK (14) a récemment montré que les magnésiens d'halogénures acétyléniques secondaires pouvaient être obtenus facilement en présence de lumière et en haute dilution. Ce résultat, particulièrement intéressant sur le plan pratique, doit permettre la synthèse d'alcools propargyliques ramifiés.

tones α alléniques R - CO - CH = C = CH_2, l'oxydation est effectuée à une température comprise entre 0°C et 5°C.

Dans le but d'augmenter les rendements indiqués par l'auteur et d'éviter, autant que possible, l'isomérisation totale de la cétone β acétylénique en cétone allénique conjuguée, nous avons modifié le mode opératoire après avoir examiné l'influence de la température du milieu réactionnel sur la nature des produits. Les expériences préliminaires montrent qu'une température de -15°C est celle qui convient le mieux : le taux de conversion en cétone est important et le pourcentage de cétone β acétylénique dans les produits d'oxydation est élevé.

Mode opératoire :

Dans un réacteur de 3 litres muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on place 3,525 moles d'alcool β acétylénique en solution dans 800 cm^3 d'acétone. Le réacteur est alors plongé dans un mélange réfrigérant dont la température est maintenue au voisinage de -40°C. On verse par l'ampoule à brome une solution de 320 g d'anhydride chromique dans 900 cm^3 d'eau et 270 cm^3 d'acide sulfurique concentré. L'addition est réglée de telle manière que la température du milieu réactionnel reste voisine de -15°C. La réaction terminée, on ajoute au contenu du réacteur le minimum d'eau nécessaire à la mise en solution du sulfate de chrome. On extrait plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée est lavée, puis séchée sur chlorure de calcium pilé. Le solvant est ensuite chassé.

La distillation du résidu sur colonne de Crismer donne deux fractions ayant des températures d'ébullition très différentes.

a) Par distillation sur une colonne à haute efficacité de 60 cm de longueur et de 13 cm de diamètre, remplie d'anneaux de tantale, la fraction I peut être résolue en 3 fractions obtenues dans l'ordre suivant :

- Un mélange de cétone β acétylénique R - CO - CH_2 - C ≡ CH et de cétone allénique conjuguée R - CO - CH = C = CH_2.

- La cétone acétylénique conjuguée R - CO - C ≡ C - CH_3, qui constitue le terme ultime de l'isomérisation.

- L'alcool de départ non oxydé R - CHOH - CH_2 - C ≡ CH

b) La fraction II a un point d'ébullition très supérieur à celui de la fraction I. Son spectre infrarouge présente les bandes suivantes :

- 1685 cm^{-1} (groupement carbonyle conjugué).

- 3300 et 2120 cm^{-1} (fonction acétylénique vraie - C ≡ CH).

- 1610 cm^{-1} (groupement oléfinique $\rangle C = C \langle$ conjugué avec le carbonyle)

- 1230 cm^{-1} (éther vinylique = $\underset{|}{C}$ - O - C)

Cette fraction est hydrolysée facilement par agitation avec une solution aqueuse d'acide sulfurique à 20 %. Après extraction et traitements d'usage on met en évidence la présence de deux constituants :

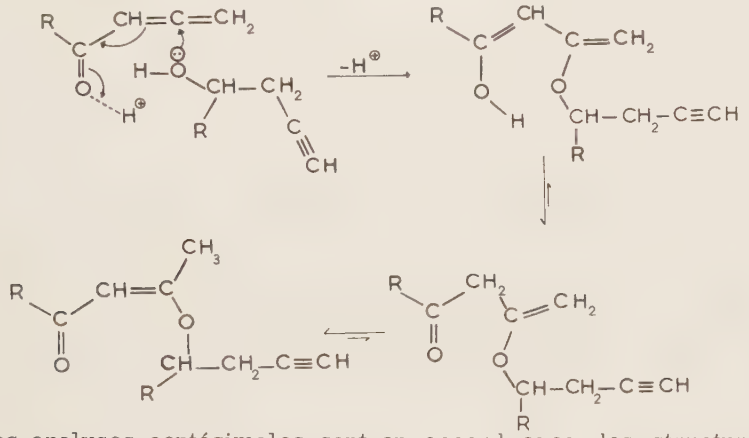
- un alcool acétylénique identique à l'alcool R - $\underset{|}{\overset{OH}{CH}}$ - CH_2 - C ≡ CH

soumis à l'oxydation.

- Une dicétone R - CO - CH_2 - CO - CH_3 facilement identifiable par le point de fusion de son sel de cuivre.

Les résultats précédents permettent de conclure qu'il s'agit d'un cétoéther d'énol formé par addition en 1, 4 de l'alcool acétylénique R - CHOH - CH_2 - C ≡ CH sur la cétone allénique conjuguée R - CO - CH = C = CH_2.

Les ions $H^{\oplus}$ présents dans le milieu favorisant certainement une telle addition (*). Le cétoéther d'énol allylique s'équilibre ensuite avec la forme conjuguée plus stable.



Les analyses centésimales sont en accord avec des structures de ce type :

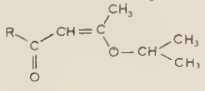
R = n - C_3H_7 { calc : C % : 79,24. H % : 10,37
tr. : C % : 79,00. H % : 10,50

Le bilan de la réaction d'oxydation se présente donc de la manière suivante :

R - CO - CH_2 - C ≡ CH
R - CO - CH = C = CH_2 } 45 % → R - CO - C ≡ C - CH_3 : 5 %

R - CO - CH = C(CH₃) - O - CH(R) - CH_2 - C ≡ CH
R - CO - CH_2 - C(CH_2) - O - CH(R) - CH_2 - C ≡ CH } 20 %

(*) Cette hypothèse est confirmée par un résultat inclus dans le chapitre II : l'alcool isopropylique s'additionne sur les cétones alléniques conjuguées en présence d'isopropylate d'aluminium pour donner des cétoéthers d'énol



Dans ce cas, l'atome d'aluminium qui n'a que 6 électrons dans sa couche de valence, joue un rôle analogue à celui du proton.

alcool de départ non oxydé R - CHOH - CH_2 - C ≡ CH : 20 %.

Les 10 % complémentaires correspondent à des pertes ou à des produits non identifiés. Si l'on tient compte de la quantité d'alcool récupéré à la fin de la réaction on peut évaluer le rendement en mélange cétone β acétylénique - cétone α allénique aux environs de 56 %.

Ce rendement sera ramené à 53 % après les traitements qui seront effectués pour isomériser la cétone β acétylénique en cétone α allénique.

III - ISOMERISATION DES CETONES β ACETYLENIQUES

Avant d'entreprendre l'étude des cétones α alléniques, il était absolument indispensable de posséder un réactif de départ d'une pureté satisfaisante.

Deux voies étaient possibles à priori :

a) la séparation des deux cétones isomères R - CO - CH_2 - C ≡ CH et R - CO - CH = C = CH_2.

b) l'isomérisation de la cétone β acétylénique en cétone α allénique au sein du mélange obtenu après distillation.

De nombreux essais de séparation par distillation fractionnée, effectués sur divers types de colonnes (colonnes à remplissage statique, colonne à bande tournante) se sont avérés infructueux.

La chromatographie en phase gazeuse préparative constituait par contre une solution possible, les cétones β acétyléniques s'isomérisant avec une extrême facilité en cétones alléniques conjuguées par passage sur les supports minéraux tels que le sterchamol ou le chromosorb P. Cependant, si cette technique est intéressante lorsqu'il s'agit d'isoler de petites quantités de substances à l'état pur, soit en vue de leur identification, soit en vue d'une étude semi-microchimique, elle n'est plus utilisable lorsque l'étude projetée exige des centaines de grammes de réactifs.

Nous avons jugé qu'il était préférable de rechercher les conditions optimales de l'isomérisation par voie chimique des cétones β acétyléniques en cétones alléniques conjuguées. La littérature mentionne d'ailleurs quelques exemples tout à fait analogues de prototropie se produisant en milieu basique :

- L'isomérisation de l'acide butyne-3 oïque par action d'une solution aqueuse de carbonate de potassium (15)

$$HC \equiv C - CH_2 - CO_2H \xrightarrow[40°C,\ 3h]{CO_3K_2,\ H_2O} H_2C = C = CH - CO_2^{\ominus} \xrightarrow{90°C} CH_3 - C \equiv C - CO_2^{\ominus}$$

- L'isomérisation d'hydrocarbures ou d'alcools dérivant de l'allylacétylène en hydrocarbures ou alcools dérivant du vinylallène (16) :

$$R - CH = CH - CH_2 - C \equiv CH \xrightarrow{CH_3OH,\ NaOH} R - CH = CH - CH = C = CH_2$$

$$R - CH = CH - CH_2 - C \equiv C - \underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{C}} - OH \xrightarrow{CH_3OH,\ NaOH} R - CH = CH - CH = C = CH - \underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{C}} - OH$$

Des essais préliminaires, nous ont montré que les cétones β acétyléniques étaient converties en cétones alléniques conjuguées par simple agitation avec une solution aqueuse de carbonate de potassium. La concentration de la solution et le temps de contact sont des facteurs importants, une agitation prolongée transformant la cétone allénique en cétone acétylénique conjuguée qui constitue le terme ultime de l'isomérisation.

$$R - CO - CH_2 - C \equiv CH \xrightarrow[\text{agitation}]{CO_3K_2, H_2O} R - CO - CH = C = CH_2 \xrightarrow[\text{prolongée}]{\text{agitation}} R - CO - C \equiv C - CH_3$$

Après de nombreux tâtonnements, le mode opératoire suivant a été adopté.

Mode opératoire :

Dans une ampoule à décanter, on verse la solution obtenue en dissolvant 100 g de carbonate de potassium pur dans 1 litre d'eau. On additionne ensuite en une fois 160 g de mélange cétone β acétylénique - cétone α allénique. Après une courte agitation, addition d'éther et décantation, la couche aqueuse est recueillie dans une solution d'acide chlorhydrique dilué, puis de nouveau extraite à l'éther. Les solutions éthérées réunies et traitées par HCl à 5 %, puis séchées sur chlorure de calcium pilé. Le solvant est chassé et la cétone α allénique distillée sous pression réduite. Le rendement de l'opération est toujours de l'ordre de 95 %.

Les cétones α alléniques suivantes ont été ainsi obtenues :

Alcool traité	Cétone obtenue	E °C/mm	d_4	n_D	RM_D exp	RM_D calc
$CH_3-CHOH-CH_2-C\equiv CH$	$CH_3-CO-CH=C=CH_2$ (pentadiène-1,2 one-4)	49/60	0,9050 (20°C)	1,4725 (20°C)	25,39	24,36
$C_2H_5-CHOH-CH_2-C\equiv CH$	$C_2H_5-CO-CH=C=CH_2$ (hexadiène-1,2 one-4)	45/20	0,8931 (20°C)	1,4719 (20°C)	30,09	28,98
$n-C_3H_7-CHOH-CH_2-C\equiv CH$	$n-C_3H_7-CO-CH=C=CH_2$ (heptadiène-1,2 one-4)	46,5/9	0,8867 (18°C)	1,4680 (18°C)	34,52	33,60
$CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CHOH-CH_2-C\equiv CH$	$CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CO-CH=C=CH_2$ (méthyl-5 hexadiène-1,2 one-4)	48/15	0,8749 (20°C)	1,4645 (20°C)	34,72	33,60
$H_2C=CH-CHOH-CH_2-C\equiv CH$	$H_2C=CH-CO-CH=C=CH_2$ (hexatriène-1,2,5 one-4)	12/1	0,9358 (25°C)	1,4948 (25°C)	29,30	28,51
$n-C_3H_7-CHOH-\underset{n-C_3H_7}{CH}-C\equiv CH$	$n-C_3H_7-CO-\underset{n-C_3H_7}{C}=C=CH_2$ (•) (n-propyl-3 heptadiène-1,2 one-4)	57/4	0,8636 (25°C)	1,4622 (25°C)	48,45	47,45

(•) Dans ce cas, l'oxydation du n-propyl-3 heptyne-1 ol-4 donne principalement la n-propyl-3 heptyne-1 one-4, qui s'isomérise avec le temps en cétone allénique. L'isomérisation est rapide et complète lorsqu'on la traite en milieu alcalin suivant la technique qui vient d'être décrite.

Remarque

Le mode opératoire ainsi adopté donne d'excellents résultats à condition d'agir rapidement. En effet, un traitement prolongé de quelques minutes seulement abaisse le rendement en cétone allénique par suite de la formation d'une quantité non négligeable de cétone acétylénique bisubstituée :

$$R - CO - C \equiv C - CH_3.$$

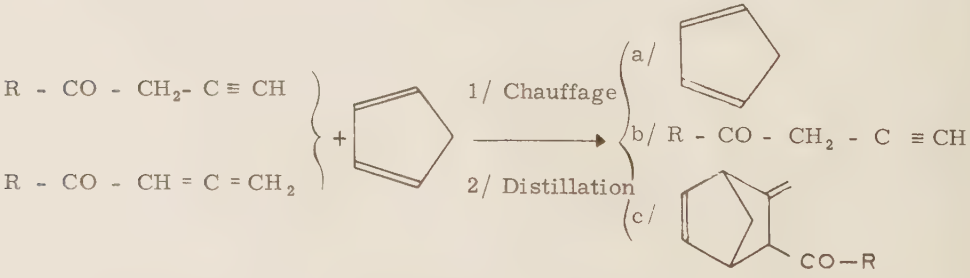
IV - SEPARATION DES CETONES β ACETYLENIQUES PURES R-CO-CH_2-C≡CH MECANISME DE LEUR ISOMERISATION EN MILIEU ACIDE OU BASIQUE.

Ainsi, les résultats précédents associés à ceux observés par M. BERTRAND dans des conditions opératoires différentes démontrent clairement que les cétones β acétyléniques s'isomérisent en cétones alléniques conjuguées en milieu basique ou acide.

L'étude du mécanisme de cette transposition propargyl-allénylique exige qu'on dispose de cétone β acétylénique aussi pure que possible. Nous nous sommes donc attachés à résoudre le problème posé par la séparation des deux cétones isomères R - CO - CH_2 - C ≡ CH et R - CO - CH = C = CH_2 obtenues par oxydation des alcools β acétyléniques secondaires.

A - **Purification des cétones β acétyléniques** R - CO - CH_2 - C ≡ CH.

Les techniques de purification habituellement utilisées, la distillation fractionnée ou la chromatographie en phase vapeur préparative, ne permettent pas de séparer les cétones β acétyléniques des cétones alléniques. Il faut donc faire appel à des méthodes chimiques. La possibilité la plus intéressante résulte de la réactivité remarquable manifestée par les cétones alléniques conjuguées en synthèse diénique. Ces cétones réagissent quantitativement avec les diènes conjugués tels que le cyclopentadiène ou le furanne, utilisés en excès. Les cétones β acétyléniques restent inchangées dans ces conditions et la distillation permet alors de les séparer du diène conjugué en excès et du produit de la réaction. Le mode opératoire, décrit au chapitre IV, peut se schématiser comme suit :



Lorsqu'on utilise le cyclopentadiène la cétone β acétylénique ne peut être obtenue pure. Elle est toujours souillée de dicyclopentadiène qui se forme inévitablement au cours de la réaction. On évite cette complication en utilisant le furanne.

Deux cétones β acétyléniques ayant un degré de pureté satisfaisant ont été isolées par cette méthode.

- L'hexyne-1 one-4 : $C_2H_5 - CO - CH_2 - C \equiv CH$

$Eb_{20\ mm} = 44°C$ $n_D^{25} = 1,4400$ $d_4^{25} = 0,8979$

$RM_D exp = 28,12$ $RM_D calc = 27,79$

Spectre infrarouge : $\nu(\equiv CH)$: 3311 cm^{-1}. $\nu(C\equiv C)$: 2127 cm^{-1} $\nu(C=O)$: 1723 cm^{-1}

- L'heptyne-1 one-4 : $n\text{-}C_3H_7 - CO - CH_2 - C \equiv CH$

$Eb_{9\ mm} = 45°C$ $n_D^{19} = 1,4419$ $d_4^{19} = 0,8956$

RM_D exp - 32,51 RM_D calc = 32,53.

Spectre infrarouge : $\nu(\equiv C\text{-}H)$: 3310 cm^{-1}. $\nu(C\equiv C)$: 2120 cm^{-1} $\nu(C=O)$: 1720 cm^{-1}

Opposées à la tosylhydrazine, ces cétones conduisent à des pyrazoles. L'hexyne-1 one-4 donne le tosyl-1 éthyl-3 méthyl-5 pyrazole (F : 65°C, UV : λmax = 243 mμ, ε = 14500). La structure a été confirmée par résonance magnétique nucléaire (cf : chap. V, § B).

Les expériences précédentes effectuées sur les mélanges de cétones provenant de l'oxydation des alcools β acétyléniques secondaires permettent de se faire une idée de la composition moyenne de ces mélanges. On trouve qu'ils contiennent environ 60 % de cétone β acétylénique R - CO - CH_2 - C ≡ CH et 40 % de cétone allénique conjuguée R - CO - CH = C = CH_2.

Remarque : au cours du présent travail, nous n'avons pas cherché à étudier les cétones β acétyléniques ainsi obtenues. Un seul essai nous a montré qu'elles réagissaient normalement avec un magnésien saturé pour donner un alcool β acétylénique tertiaire $R^1 - \underset{\underset{R^2}{|}}{C}(OH) - CH_2 - C \equiv CH$ (avec $R^1 = R^2 = -C_2H_5$), facilement accessible suivant la méthode de GAUDEMAR (11) par addition du magnésien du bromure de propargyle sur la pentanone-3, suivie d'hydrolyse.

B - Mécanismes de l'isomérisation des cétones β acétyléniques

On peut faire appel, pour étudier le mécanisme d'une réaction, à divers types de méthodes. Les plus courantes, utilisées isolément ou en association, sont basées sur l'étude de la stéréochimie de la réaction ou de sa cinétique, ou utilisent des molécules marquées.

La prototropie responsable de l'isomérisation des cétones β acétyléniques en cétones alléniques conjuguées se produisant en milieu aqueux, il devrait être possible de préciser le mécanisme de transfert de proton en opérant en présence d'eau lourde D_2O et en recherchant la position du deutérium dans la cétone allénique conjuguée obtenue. C'est cette technique qui a été choisie pour des raisons de commodité.

1/ Isomérisation en milieu acide.

M. BERTRAND et C. ROUVIER (17) ont montré que les deutério-1 diène-1,2 ones-4 $H\diagdown C = C = CH - CO - R$ pouvaient être obtenues par hydrolyse d'éthoxy-énynes conjugués vrais $HC \equiv C - CH = C(OC_2H_5)(R)$ au moyen d'une solution 0,3 M d'acide phosphorique lourd D_3PO_4 dans l'eau lourde D_2O .

Alors que les cétones alléniques conjuguées sont transformées en β dicétones par agitation avec une solution aqueuse d'acide sulfurique (1) ce résultat montre qu'elles ne subissent pas de dégradation dans les conditions précédemment définies, ce qui nous a conduit à adopter le mode opératoire suivant :

On agite vigoureusement un mélange de 9,6 g d'hexyne-1 one-4 $HC \equiv C - CH_2 - CO - C_2H_5$ et de 20 cm^3 d'une solution 0,3 M d'acide phosphorique lourd dans l'eau lourde. L'avancement de la réaction est suivi par spectrographie infrarouge. La réaction est lente et ne paraît plus évoluer après 24 heures de contact. On isole le mélange contenant l'hexyne-1 one-4 et une cétone allénique deutériée. Le spectre infrarouge de ce mélange présente les bandes caractéristiques d'une cétone β acétylénique vraie : 3311 cm^{-1} ν(≡C - H), 2127 cm^{-1} ν(C ≡ C), 1720 cm^{-1} ν(C = O non conjugué) et d'une cétone allénique que les arguments suivants permettent d'identifier à la deutério-1 hexadiène-1,2 one-4 $D\diagdown C = C = CH - CO - C_2H_5$:

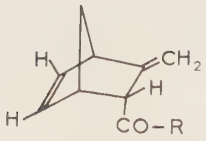
- La bande à 1932 cm^{-1}, correspondant à la vibration de valence antisymétrique ν_{as} de l'enchaînement allénique, n'est pas dédoublée alors qu'elle l'est systématiquement dans tous les spectres de cétones alléniques conjuguées du type $R - CO - CH = C = C(H)(H)$.

D'après J. CHOUTEAU (18) ce dédoublement serait dû à une résonance de FERMI entre la vibration ν_{as} (C = C = C) d'une part, et une bande de combinaison des vibrations ν_s (C = C = C) centrée vers 1070 cm^{-1} et

$\tau\left(=C\diagdown^{H}_{H}\right)$ située vers 850 cm^{-1} d'autre part.

- On note l'absence de la bande caractéristique de la vibration de déformation hors du plan $\tau\left(= C\diagdown^{H}_{H}\right)$ et la présence d'une bande intense à 1680 cm^{-1} due à la vibration de valence ν(>C = O) d'un carbonyle conjugué.

Dans le but de mettre en évidence de façon plus certaine la présence de deutério-1 hexadiène-1,2 one-4, le mélange a été traité par le cyclopentadiène, en ampoule scellée. Dans ces conditions (c.f. Chap. IV) les cétones alléniques donnent des dérivés du méthylène-2 bicyclo (2.2.1.) heptène-5 (I).

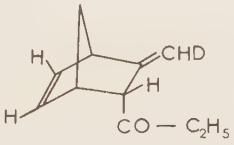
(I)  (et l'isomère exo)

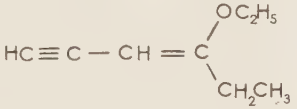
dont le spectre de résonance magnétique nucléaire présente, dans la région des protons vinyliques, les signaux suivants :

- un multiplet centré à δ = 6 ppm (protons
- deux doublets centrés respectivement à δ = 4,75 et δ = 5,01 ppm (protons =)

Les intensités intégrées de ces différents signaux sont dans les rapports 2 : 1 : 1.

La deutério-1 hexadiène-1,2 one-4 devrait conduire à un composé du même type (II)

(II)  (et l'isomère exo)

Le composé (II) a été préparé à partir d'un échantillon authentique de deutério-1 hexadiène-1,2 one-4 obtenue par hydrolyse de l'éthoxy-4 hexène-3 yne-1  au moyen d'une solution 0,3 M d'acide phosphorique lourd dans l'eau lourde (17).

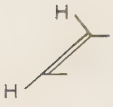
Son spectre infrarouge et son spectre de résonance magnétique nucléaire sont rigoureusement identiques à celui du produit obtenu après traitement du mélange de cétone β acétylénique non isomérisée et de cétone allénique deutériée par le cyclopentadiène (*).

Le spectre de R M N présente les signaux suivants, attribuables à des protons vinyliques :

- un multiplet à δ = 6,08 ppm.
- deux doublets à δ = 4,8 et 5,09 ppm.

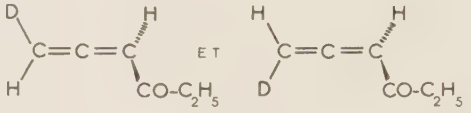
dont les intensités intégrées sont dans les rapports 2 : 0,5 : 0,5.

(*) Cette synthèse diénique permet de déterminer la composition approximative du mélange. Celui-ci contient environ 40 % de cétone allénique deutériée et 60 % de cétone β acétylénique.

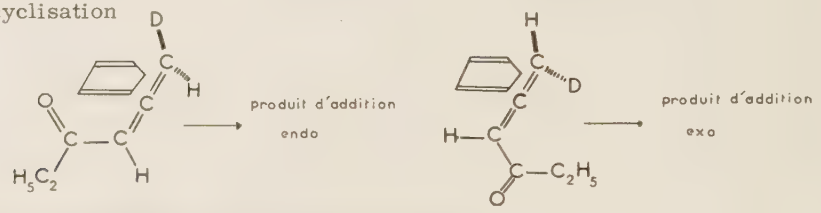


Le multiplet représente le signal de résonance des deux protons et l'ensemble des deux doublets le signal de résonance du proton

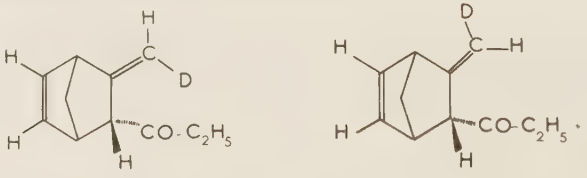
En effet la cétone allénique deutériée est en réalité un mélange stoechiométrique de deux cétones stéréoisomères



Comme il existe deux situations possibles pour les réactifs au moment de la cyclisation



il se fait en réalité deux paires de produits

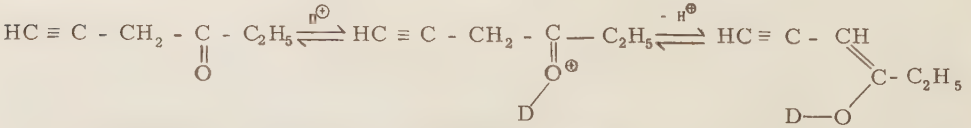


(et l'isomère exo) (et l'isomère exo)

auxquelles correspondent deux situations différentes et également probables du proton du groupement , se traduisant par des glissements chimiques différents.

La structure de la cétone allénique obtenue par isomérisation de l'hexyne-1 one-4 en milieu D_3PO_4, D_2O étant connue, il est possible d'avancer quelques hypothèses permettant d'interpréter sa formation.

L'énolisation étant favorisée en milieu acide

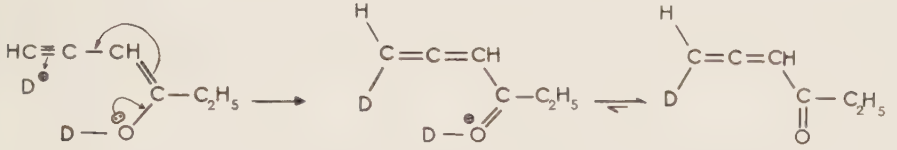


il est raisonnable d'admettre que l'énol deutérié joue un rôle dans la transposition observée.

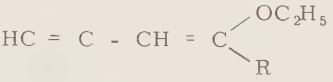
Deux voies peuvent alors être envisagées :

- Soit l'attaque d'un ion $D^{\oplus}$ sur le carbone acétylénique terminal

avec formation de l'acide conjugué d'une cétone allénique, puis de cette cétone.

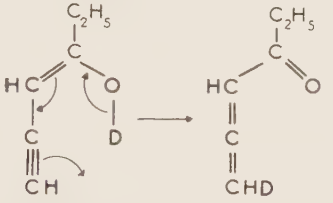


Ce mécanisme présente d'étroites analogies avec celui proposé par C. ROUVIER pour l'hydrolyse des éthoxyénynes conjugués vrais



en milieu acide (17).

- Soit une réaction intramoléculaire impliquant un transfert cyclique à six centres. La géométrie de la molécule et le caractère électrophile de l'atome de deutérium du groupement - OD justifient un tel processus.



Remarque. L'énolisation étant réversible, on s'attendrait à observer un certain taux de deutération du méthylène activé de la cétone β acétylénique. Nous n'avons pas réussi à mettre en évidence la présence de la cétone

dans la cétone β acétylénique récupérée.

2/ Isomérisation en milieu basique.

Le mode opératoire suivant est utilisé : 10 g d'hexyne-1 one-4 sont traités par une solution obtenue en dissolvant 4 g de carbonate de potassium préalablement fondu dans 40 cm^3 d'eau lourde.

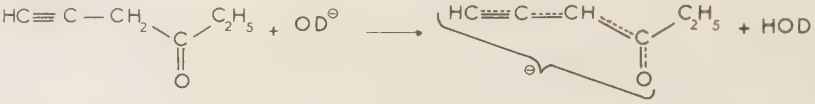
Après une courte agitation, une cétone allénique peut être isolée et purifiée par distillation :

$$E_{29} : 52°C \quad ; \quad n_D^{18} : 1,472 \quad ; \quad d_4^{18} : 0,900$$

Ses constantes, son spectre infrarouge, le spectre de son produit d'addition avec le cyclopentadiène permettent de l'identifier à la deutério-1 hexadiène-1,2 one-4 $C = C = CH - CO - C_2H_5$.

Le mécanisme suivant, en plusieurs étapes, permet d'interpréter la formation de cette cétone :

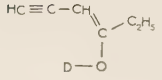
a) arrachement d'un atome d'hydrogène du méthylène activé par la base et formation d'un carbanion qui se stabilise par délocalisation de sa charge



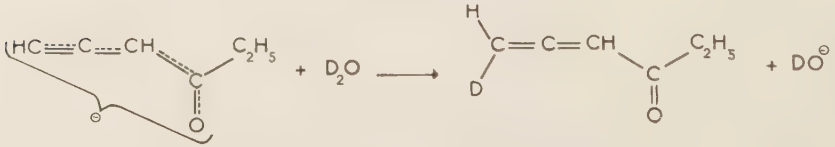
Cette étape constitue vraisemblablement l'étape lente. En effet, la réaction présente d'étroites analogies avec l'isomérisation du pentène-1 yne-4 $HC \equiv C - CH_2 - CH = CH_2$ en vinylallène $H_2C = C = CH - CH = CH_2$ en présence d'ions $^{\ominus}OH$, réaction dont la loi de vitesse est de la forme $v = k [^{\ominus}OH] [HC \equiv C - CH_2 - CH = CH_2]$ (19).

b) Le carbanion - énolate possède 2 centres actifs, l'oxygène et le carbone acétylénique terminal, et peut attaquer l'eau lourde D_2O par l'un ou l'autre de ces deux centres.

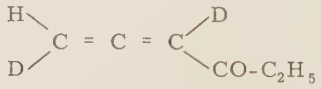
L'attaque par l'oxygène, qui conduirait à l'énol deutérié est peu probable étant donné la forte polarité et la basicité du milieu réactionnel.



L'attaque par le carbone acétylénique terminal (étape rapide) donne la deutério-1 hexadiène-1, 2 one-4 de façon irréversible



Remarque. Si l'étape (a) était réversible, il se reformerait une certaine quantité de cétone acétylénique deutériée $HC \equiv C - \underset{\displaystyle D}{\underset{|}{CH}} - CO - C_2H_5$ qu'une isomérisation ultérieure transformerait, en partie, en cétone bideutériée



nous n'avons pu mettre en évidence la formation de cette cétone.

Conclusion

L'oxydation des alcools β acétyléniques $R - CHOH - CH_2 - C \equiv CH$, effectuée dans certaines conditions, conduit à un mélange constitué principalement de deux cétones isomères :

$$R - CO - CH_2 - C \equiv CH \quad \text{et} \quad R - CO - CH = C = CH_2$$

Le traitement de la cétone β acétylénique au sein de ce mélange par une solution aqueuse alcaline permet son isomérisation en cétone α allénique R - CO - CH = C = CH_2. Par ailleurs, l'étude de l'isomérisation de la cétone β acétylénique pure en présence d'eau lourde D_2O, a permis de proposer des mécanismes pour cette transposition propargyl-allénylique.

V - ETUDE DES SPECTRES INFRAROUGES DES CETONES α ALLENIQUES.

Les spectres des cétones α alléniques précédemment décrites ont fait l'objet d'une étude approfondie (18).

Si l'on connait assez bien les influences réciproques des groupements cétoniques et éthyléniques lorsqu'ils sont conjugués on ne possédait que peu de résultats relatifs aux cétones alléniques conjuguées.

L'obtention au laboratoire de cétones α alléniques deutériées du type R - CO - CH = C = CHD par C. ROUVIER et M. BERTRAND (17) et d'une cétone β allénique CH_3 - CO - CH_2 - $\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}$ = C = CH_2 par M. SANTELLI (20) a permis de comparer les spectres de divers types de composés alléniques carbonylés, ce qui a rendu possible une meilleure interprétation.

Il résulte de l'examen de ces spectres que si, les vibrations ν(C = C = C) et ν(C = O) sont nettement perturbées, il en est de même pour certaines autres modes de vibrations de l'enchaînement allénique.

A - **Vibrations de l'enchainement allénique.**

1/ Vibration de valence antisymétrique ν_{as} (C = C = C)

Dans les spectres infrarouges des carbures alléniques cette vibration se situe vers 1965 - 1980 cm^{-1}. Dans le cas des cétones α alléniques, la conjugaison avec le groupement carbonyle abaisse la fréquence de 20 à 30 unités.

Pour la série étudiée R - CO - CH = C = CH_2 (où R = méthyl, éthyl, n-propyl, i-propyl) l'abaissement de fréquence décroît dans la série Me $>$Et $>$n-Pr $>$i-Pr, c'est-à-dire dans l'ordre inverse des effets donneurs des substituants alcoyles.

Dans tous les spectres étudiés, on observe un dédoublement de la vibration ν_{as} (C = C = C). Ce fait avait été déjà signalé par WOTIZ et CELMER (21) pour des acides, des amides et des esters α alléniques. Les cétones α alléniques présentent toujours ce doublet aussi bien à l'état condensé qu'en solution. Par ailleurs, les spectres de la méthyl-3 hexadiène-1,2 one-5 d'une part, et de la D-1 hexadiène-1,2 one-4 d'autre part, ne présentent qu'une seule bande centrée respectivement à 1959 et 1932 cm^{-1}.

Pour expliquer ce dédoublement on peut invoquer une résonance de FERMI entre la vibration ν_{as} (C = C = C) et une bande de combinaison formée à partir de deux vibrations, l'une centrée vers 1070 cm^{-1}, l'autre vers 850-860 cm^{-1}.

Cette hypothèse s'appuie sur les arguments suivants :

WOTIZ et MANUSCO (22) observent un dédoublement de la bande

ν_{as}(C = C = C) pour des composés du type $\begin{matrix} R^1 \\ \diagdown \\ R^2 \diagup \end{matrix}$ C = C = CH_2, lorsque R^1 ou R^2 contiennent un groupement insaturé attracteur d'électrons en α de l'enchaînement allénique terminal.

Ce fait peut être aisément vérifié si l'on étudie successivement les spectres des cétones α alléniques deutériées R - CO - CH = C = CHD (absence de méthylène terminal), des cétones β alléniques R - CO - CH_2 - CH = C = CH_2 ou des alcools α alléniques secondaires R - CHOH - CH = C = CH_2 (absence de groupement insaturé conjugué) (23). Tous ces composés ne présentent qu'une bande non dédoublée dans la région 1932 - 1959 cm^{-1}.

Puisque le dédoublement ne se produit que lorsque la molécule possède un méthylène terminal, il semble logique de l'attribuer à une résonance de FERMI entre la vibration ν_{as} (C = C = C) d'une part, et une bande formée par la combinaison de τ (=CH_2) de l'enchaînement allénique et d'une vibration centrée vers 1070 cm^{-1} (vraisemblablement dûe à ν_s (C = C = C), d'autre part.

On trouve ainsi pour la pentadiène-1,2 one-4, une fréquence calculée de 1926 cm^{-1} (1072 + 854). On note que la bande effectivement observée se situe à 1952 cm^{-1}. Cette anomalie peut vraisemblablement s'expliquer par le fait que les deux absorptions participant à la bande de combinaison ont des intensités voisines. La résonance est aiguë, ce qui a pour effet d'augmenter la fréquence de la bande de combinaison et d'abaisser celle de la vibration fondamentale.

2/ Vibration de valence symétrique.

Cette vibration que l'on rencontre habituellement vers 1070 cm^{-1} (24) (25), donne une bande faible, qui est difficile à identifier étant donné la complexité des spectres des produits étudiés dans cette région.

3/ Vibrations des groupements -CH et =CH_2 de l'enchaînement allénique -CH = C = CH_2.

a) *Vibrations de valence.*

Le groupement allénique peut présenter les trois vibrations de valence : ν_s(= CH_2), ν_{as} (= CH_2) et ν(- CH =). Les spectres des cétones α alléniques R - CO - CH = C = CH_2, enregistrés sur un appareil à prisme de NaCl, ne présentent qu'une bande, attribuable en raison de sa fréquence à ν_{as} (= CH_2) : 3046 à 3078 cm^{-1} (25). Par contre, si l'on utilise un spectrographe à réseaux, les spectres font apparaître effectivement deux bandes : celle de plus haute fréquence attribuable à ν_{as} (= CH_2), l'autre centrée vers 3020 cm^{-1} et due à ν(- CH =), (tableau II).

Les remarques suivantes confirment ces attributions :

- La pentadiène-1,2 one-4 : CH_3 - CO - CH = C = CH_2 présente les deux vibrations ν_{as} (= CH_2) à 3065 cm^{-1} et ν(- CH =) à 3019 cm^{-1}.

- La méthyl-3 hexadiène-1,2 one-5 : CH_3 - CO - CH_2 - $\begin{matrix} C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ = C = CH_2

accuse une bande unique ν_{as} (= CH_2) à 3046 cm^{-1}.

- La D-1 hexadiène-1,2 one-4 : C_2H_5 - CO - CH = C = CHD ne présente que la vibration ν(- CH =) placée à 3021 cm^{-1}.

b) *Vibration de déformation plane*

D'après BELLAMY la vibration $\delta_s(= CH_2)$ se situe, pour les allènes, à 1389 cm^{-1}. Les résultats obtenus dans cette étude ne permettent pas d'être d'accord avec cet auteur. En effet, les bandes dont la fréquence est la plus proche de celle indiquée par BELLAMY sont attribuables sans ambiguïté à $\delta_s(CH_3)$. Les cétones étudiées présentent un groupement méthyle dont la vibration $\delta_s(CH_3)$ se situe normalement entre 1370 et 1380 cm^{-1}. Mais lorsque le groupement méthyle se trouve en α d'un carbonyle, la vibration $\delta_s(CH_3)$ est abaissée. Elle se manifeste vers 1363 cm^{-1} dans le cas de la pentadiène-1,2 one-4 par exemple et vers 1354 cm^{-1} pour le méthyle en α du $\geq C = O$ de la méthyl-3 hexadiène-1,2 one-5. Ces valeurs sont en bon accord avec celles indiquées dans la littérature (24) pour $\delta_s(CH_3)$ placé en α d'un $\geq C = O$. Dans tous les spectres, on trouve une bande située entre 1404 et 1417 cm^{-1}, attribuable à $\delta_s(= CH_2)$.

Il est à noter que pour l'hexadiène-1,2 one-4 et l'heptadiène-1,2 one-4, composés qui possèdent un méthylène en α du C = O, cette bande peut être confondue avec la vibration de déformation $\delta_s(CH_2)$ que l'on rencontre habituellement entre 1435 et 1405 cm^{-1} (24) (25).

c) *Vibrations de déformation hors du plan* $\tau(- CH_2)$ *et* $\gamma(- CH -)$.

Les composés alléniques du type - $\underset{|}{C}$ = C = CH_2 présentent une vibration de torsion vers 850 cm^{-1} (22) (26).

La bande correspondante, large et intense, se rencontre dans le spectre des cétones R - CO - CH = C = CH_2 étudiées (où R = CH_3, C_2H_5, n - C_3H_7, i-C_3H_7, CH_2 = CH -). Elle est résolue dans les divers cas en un doublet dont les maxima sont centrés à 870 et 850 cm^{-1}. Par contre, la méthyl-3 hexadiène-1,2 one-5 et la D-I hexadiène-1,2 one-4 ne présentent qu'une seule bande, centrée respectivement à 851 et 869 cm^{-1}. L'étude du spectre infrarouge de la pentadiène-1,2 one-4 en solution dans CS_2 montre que la dilution provoque une diminution d'intensité des deux composantes du doublet, celle de plus haute fréquence devenant très faible lorsque la concentration est de 0,01 M/l. Dans les mêmes conditions, la bande unique de la méthyl-3 hexadiène-1,2 one-5 ne subit aucune modification et ne présente qu'une très faible abaissement de fréquence de l'ordre de 4 cm^{-1} lorsque l'on passe de l'état condensé à une dilution de 1 M/l (Tableau I)

Tableau I

	CH_3-CO-CH=C=CH_2				CH_3-CO-CH_2-$\underset{CH_3}{\underset{\|}{C}}$=C=$CH_2$		
	Liquide	Solution dans CCl_4			Liquide	Solution dans CCl_4	
		1 M/l	0,1 M/l	0,01 M/l		1 M/l	0,1 M/l
ν_{as} (C=C=C)	1952 1930	1955 1930	1959 1931	1959 1931	1959	1959	1960
	Liquide	Solution dans CS_2			Liquide	Solution dans CS_2	
		1 M/l	0,1 M/l	0,01 M/l		1 M/l	0,1 M/l
γ(-CH=)	860	868	868	864			
τ(=CH_2)	854	843	843	838	851	847	

Ces observations : diminution d'intensité de la composante de plus haute fréquence, et déplacements des bandes, permettaient d'envisager l'existence d'associations intermoléculaires entre = CH_2 et le groupement carbonyle (27). De telles associations seraient peu stables et seraient certainement rompues aux très grandes dilutions.

Il semble que ce ne soit pas le cas ici. En effet l'absorption à 864 cm^{-1} (pour la pentadiène-1,2 one-4) est encore présente quoique très affaiblie à la concentration de 10^{-2} M/l. Il s'agit donc vraisemblablement d'un autre type de vibration. L'étude des spectres infrarouges de nombreux composés alléniques, carbures et alcools, effectuée au laboratoire de Monsieur le Professeur CHOUTEAU, a permis d'attribuer la bande située vers 870 cm^{-1} à une vibration γ(-CH=). En effet, on la retrouve toujours dans le spectre des composés R^1 - CH = C = CH_2 (cétones alléniques R - CO - CH = C = CH_2) ou R^1 - CH = C = CH - R^2 (cétone deutériée). Par ailleurs, on note son absence dans celui des alléniques du type $R^1 - \underset{\underset{R^2}{|}}{C} = C = CH_2$ (méthyl-3 hexadiène-1,2 one-5 CH_3 - CO - CH_2 - $\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}$ = C = CH_2). Ces observations concordent avec celles de PETROV (26) qui attribue à une vibration γ(-CH =) une bande située à 870 - 875 cm^{-1}. La diminution de l'intensité de cette absorption en solution reste plus délicate à interpréter.

B - **Vibrations du groupement carbonyle.**

Comme pour la vibration ν_{as} (C = C = C), la conjugaison entre le carbonyle et l'enchaînement allénique, provoque un abaissement de la fréquence de vibration ν(C = O). Ce dernier est dans l'ordre décroissant : méthyl-3 hexadiène-1,2 one-5, cétones alléniques R - CO - CH = C = CH_2 (où R est saturé), hexatriène-1,2,5 one-4 (H_2C = CH - $\underset{\underset{O}{\|}}{C}$ - CH = C = CH_2). Ce résultat est en accord avec ce qui est communément admis.

Dans les spectres des composés étudiés ici, la bande de la vibration ν(C = O) présente toujours un dédoublement ou une dissymétrie. Les fréquences des deux maxima sont très voisines et difficilement discernables.

Les composantes de ce doublet sont probablement ν(C = O) et l'harmonique 2 τ(= CH_2). Cette dernière est peut-être intensifiée par résonance de FERMI. On constate que les perturbations apportées aux vibrations du carbonyle par la conjugaison, semblent moins importantes que celles qui affectent l'enchaînement allénique.

Conclusion :

De l'étude des spectres infrarouges des cétones α alléniques, il ressort principalement que la conjugaison du carbonyle et de l'enchaînement allénique entraîne des perturbations de la position et de l'intensité de certaines bandes plus accentuées que ne le fait cette même conjugaison dans le cas des cétones α,β éthyléniques. On observe :

- un abaissement des fréquences de vibration ν(C = O) et ν_{as} (C = C = C) et le dédoublement de la bande correspondant à cette dernière par résonance de FERMI.

Tableau II

Spectres infrarouges des cétones alléniques

	$\nu_{as}(=CH_2)$	$\nu_{as}(C=C=C)$	$\delta_s(=CH_2)$	$\gamma(=C-H)$ et $\tau(=CH_2)$ allène	$\nu(C=O)$ et $2\tau(=CH_2)$ allène ou vinyle	ν (C-H) de $-CH_3$ et $-CH_2-$	$\delta_{as}(CH_3)$ et $\delta_s(CH_2)$	$\delta_s(CH_2)$ en α de (C=O)	$\delta_s(CH_3)$	$\gamma(-CH=)$ de$(-HC=CH_2)$ vinyle
Pentadiène-1, 2 one-4	3065 m	1951 F	(1411 m)	860 FF	1686 FF		(1411 m)		1363 FF	
		1931 F		854 eFF	1677 FF	2987 m 2920 f				
Hexadiène-1, 2 one-4	3054 m	1955 F	(1411 F)	870 FF	1688 FF	2957 F 2914 m 2857 e	1460 m	(1411 F)	1377 m	
		1935 F		851 FF						
Heptadiène-1, 2 one-4	3075 m	1965 F	(1414 m)	878 FF	1684 FF	2972 F 2946 e 2877 m	1464 m	(1414 m)	1368 m	
		1943 F		852 FF						
Méthyl-5 Hexadiène-1, 2 one-4	3078 m	1969 F	1417 m	872 F	1725 e	2989 F 2952 F 2887 m	1471 F 1463 e		1384 F 1365 m 1350 F	
		1949 F		849 FF	1684 FF					
Hexatriène-1, 2, 5 one-4	3045 m	1960 F	1406 FF	873 FF	1707 m					983 FF 969 F
	2966 m	1927 F		853 FF	1666 FF					804 F
Méthyl-3 Hexadiène-1, 2 one-5 (20)	3046 f	1959 m	1404 F	851 F	1719 FF 1712 FF 1679 m			1427 F	1356 F	

- le dédoublement de la bande de vibration $\nu(C = O)$, l'une des composantes étant vraisemblablement due à l'harmonique 2τ ($= CH_2$).

- la présence d'une bande dédoublée à 850 - 870 cm^{-1} dont le maximum, à 870 cm^{-1} est attribuable à $\gamma(-CH=)$, et l'autre à $\tau(=CH_2)$.

VI - SPECTRES ULTRAVIOLETS DES CETONES α ALLENIQUES R - CO - CH = C = CH_2.

L'étude des cétones α,β éthyléniques en spectrométrie UV a fait l'objet d'un très grand nombre de mémoires. Des règles plus ou moins empiriques ont été proposées, tant pour le calcul des maxima d'absorption (règles de WOODWARD) que pour la détermination préalable des influences des solvants.

Il est bien connu que les cétones du type R - CO - $\overset{|}{C}$ = C$\diagdown$ présentent généralement la bande K (transition $\pi \longrightarrow \pi^*$) vers 220 - 260 mμ ($\varepsilon \simeq 10^4$) tandis que la bande R ($n \longrightarrow \pi^*$) apparaît vers 310 - 330 mμ ($\varepsilon < 100$)

Les cétones α alléniques R - CO - CH = C = CH_2 ne devaient pas manquer de présenter certaines analogies avec les cétones conjuguées.

La nature du solvant ayant une influence sur les positions des maxima d'absorption, les spectres ultraviolets ont été enregistrés dans des solvants de polarités différentes (hexane, éthanol absolu, éthanol à 95, eau).

C. ROUVIER et M. BERTRAND (28) M. SANTELLI (29), nous ont communiqué les spectres d'une deutério-1 diène-1,2 one-4 C_2H_5 - CO - CH = C = CHD et d'une cétone β allénique la méthyl-3 hexadiène-1,2 one-5 ce qui a rendu possibles certaines comparaisons :

Solvants	n-heptane		éthanol absolu		éthanol à 95°	
	λ_{max} mμ	ε_{max}	λ_{max} mμ	ε_{max}	λ_{max} mμ	ε_{max}
C_2H_5-CO-CH=C=CHD	190				205	7000
	192,5					
	195				220	9200
	200,5	15200				
	213(i)					
	320	26			310	41
CH_3-CO-CH_2-C(-CH_3)=C=CH_2	192,5		204(i)			
	194					
	197		208(i)			
	285	124				
	291	126	212	1200		
	298(i)					
	308(i)		284	140		
	319(i)					

L'examen de ces tableaux appelle quelques remarques :

- les transitions $n \longrightarrow \pi^*$ se situent entre 320 mμ (dans le n-hexane) et 300 mμ (dans l'eau). On observe bien l'effet hypsochrome attendu lorsque la polarité du solvant croît.

- le maximum d'absorption correspondant aux transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ dans un système allénique isolé (cas de la méthyl-3 hexadiène-1,2 one-5) se situe à 212 mμ dans l'éthanol absolu (ε = 1200). La conjugaison avec le

Spectres ultraviolets des cétones α alléniques

Cétones alléniques	n-hexane		Ethanol absolu		Ethanol à 95°		Eau	
	λ_{max} (mμ)	ε_{max}	λ_{max} (mμ)	ε_{max}	λ_{max} (mμ)	ε_{max}	λ_{max} (mμ)	ε_{max}
CH_3-CO-CH=C=CH_2	192,5 195 200,5 215(i) 303(i)	 13.500 40	219	10.000	208(i) 219,5	 10.000	192 194 196 222 285(i)	
C_2H_5-CO-CH=C=CH_2	192,5 195 199 215(i) 320	 18.000 25	204(i) 208(i) 219,5 310	 18.000 39	 208(i) 220 309-310	 9.050 38	192,5 194,5 197 223 299-300	 12.000 68
n-C_3H_7-CO-CH=C=CH_2	192(i) 194(i) 197(i) 201(i) 204	 17.000	204,5 221 313	15.000 17.000 38	202,5 221 313	18.800 17.500 38	192,5(e) 194,5 197 223,5 303	 14.700 15.300 11.100 68
i-C_3H_7-CO-CH=C=CH_2	192,5 195 197 202 215(i) 320	 40	222 270(i) 320(i)	10.000			192,5 194 224 308-309	

(i) = inflexion (e) = épaulement

chromophore $\geq C = O$ déplace ce maximum d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde (effet bathochrome) et cet effet s'accompagne d'un effet hyperchrome très marqué. Ainsi, dans l'éthanol absolu, l'hexadiène-1,2 one-4 absorbe à 220 mμ (ε = 18.000).

On note également un léger effet bathochrome avec un accroissement de polarité du solvant.

On peut enfin comparer les valeurs des longueurs d'onde λ_{max} et des coefficients d'extinction moléculaire ε_{max} de la pentadiène-1,2 one-4 et de l'hexadiène-1,2 one-4, à celles des cétones α,β éthyléniques ou α,β acétyléniques analogues, pour lesquelles G. MARTIN (30) donne les chiffres suivants :

cétone (en solution dans l'alcool à 95°)	λ_{max} (mμ)	ε_{max}
CH_3-CO-CH=CH_2	214	2800
CH_3-CH_2-CO-CH=CH_2	214,5	3200
CH_3-CO-C ≡ C-CH_3	230	5600
CH_3-CH_2-CO-C ≡ C-CH_3	233	5200
CH_3-CO-CH=C=CH_2	219,5	10000
CH_3-CH_2-CO-CH=C=CH_2	220	9050

On note que les cétones alléniques conjuguées présentent un maximum d'absorption dans l'U. V. à des longueurs d'ondes comprises entre les λ_{max} des cétones éthyléniques et acétyléniques conjuguées de structure analogue, l'absorption étant nettement plus intense.

CHAPITRE II

RÉDUCTION DES CÉTONES ALLÉNIQUES CONJUGUÉES

Par action des organomagnésiens ou des réactifs apparentés (organolithiens, réactifs de Reformatsky)

Par transfert d'hydrure (isopropylate d'aluminium, hydrure double de lithium et d'aluminium)

Deux raisons ont motivé cette étude :

Les cétones alléniques, dont la synthèse a fait l'objet du chapitre précédent, constituant une nouvelle classe de cétones conjuguées, il était logique d'essayer de préciser les analogies qu'elles pouvaient éventuellement présenter avec les cétones α,β éthyléniques sur le plan de la réactivité.

La réduction des cétones alléniques constituait une voie d'accès possible aux alcools α alléniques - $\underset{\underset{OH}{|}}{C}$ - CH = C = CH_2 peu connus. Alors qu'on sait maintenant préparer les alcools alléniques primaires, secondaires ou tertiaires par addition du dibromocarbène aux alcools α,β éthyléniques suivie de réduction par le méthyl ou le n-butyl-lithium (31), la littérature ne mentionnait qu'un petit nombre de ces alcools résultant, de divers modes de synthèse tels que :

Condensation d'un aldéhyde et du bromure de propargyle $BrCH_2$-C ≡ CH en présence de zinc (32) ou action d'une cétone sur un zincique propargylique (11).

Addition d'organolithiens sur les énynols du type $\underset{\underset{OH}{|}}{>C}$ - C ≡ C - CH = CH_2 et hydrolyse (33).

Isomérisation d'alcool β acétylénique en alcool allénique sous l'action du nitrate d'argent (34).

Acétolyse d'halogénures alléniques primaires XCH_2 - $\underset{\underset{H}{|}}{C}$ = C = CH_2 en présence d'acétate alcalin, suivie d'hydrolyse de l'ester acétique (35) (36).

Réduction d'une cétone allénique aromatique par l'hydrure de lithium - aluminium (3).

Parmi les possibilités qui s'offraient à nous de réduire les cétones alléniques conjuguées, avec quelques chances de préserver la structure allénique, cinq ont été expérimentées que l'on peut ranger en 2 groupes.

1/ Addition des organométalliques ou des réactifs apparentés

a) organomagnésiens mixtes

b) organolithiens

c) réactifs de Réformatsky

2/ Réactions de transfert d'hydrure.

a) Par la réaction de Meerwein-Ponndorf-Verley.

b) Au moyen de l'hydrure double de lithium et d'aluminium.

I - ORGANOMETALLIQUES OU REACTIFS APPARENTES.

A - **Action des solutions de GRIGNARD.**

L'une des questions que l'on peut se poser à propos des cétones alléniques concerne leur comportement vis à vis des solutions de GRIGNARD.

Ces cétones ne devaient pas manquer de présenter certaines analogies avec les cétones éthyléniques conjuguées dont on sait qu'elles donnent des réactions anormales avec les magnésiens saturés.

Ce problème a d'ailleurs été abordé par F. GAUDEMAR - BARDONE (3) qui a montré que le magnésien du bromure d'éthyle réagissait avec la phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2, 3 one-1 pour donner, non pas l'alcool tertiaire attendu, mais une cétone α,β éthylénique, la phényl-1 méthyl-2 éthyl-3 pentène-3 one-1 :

$$C_6H_5 - CO - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - \underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C} = CH - CH_3$$

Nous avons examiné le problème de l'action des organomagnésiens sur les cétones α alléniques d'un point de vue général, en opposant à ces cétones trois types de magnésiens :

- Saturé : le magnésien du bromure d'éthyle.
- éthylénique : le magnésien du chlorure d'allyle.
- allénique : le magnésien du bromure de propargyle.

Les expériences ont porté sur les cétones $R - CO - CH = C = CH_2$ avec $R = CH_3$, C_2H_5, $n\text{-}C_3H_7$, $i\text{-}C_3H_7$, $-CH = CH_2$.

1/ Cas du magnésien du bromure d'éthyle.

Dans les quatre cas examinés, les résultats obtenus montrent que la réaction entre la cétone

$R - CO - CH = C = CH_2$ (où $R = C_2H_5$, $n\text{-}C_3H_7$, $i\text{-}C_3H_7$, $-CH = CH_2$)

et le magnésien du bromure d'éthyle est "anormale".

En effet, le spectre infrarouge du produit brut obtenu après réaction, hydrolyse et évaporation du solvant, ne présente ni les bandes caractéristiques de l'hydroxyle, ni les bandes de l'enchainement allénique terminal.

La distillation du produit sur une colonne à bande tournante à haute efficacité donne, à côté d'un résidu non étudié, relativement abondant, deux fractions :

- De l'analyse du spectre infrarouge de la fraction principale, on déduit que cette fraction est constituée par une cétone conjuguée du type :

$$R - CO - CH = \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_3$$

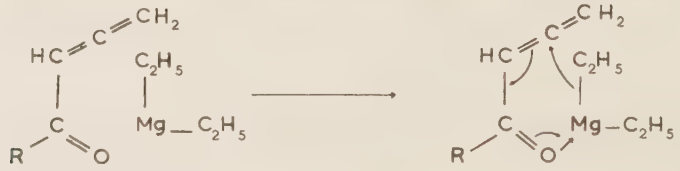
On note en effet l'absence de la bande d'absorption caractéristique du groupement $\succ C = CH_2$ que l'on trouve habituellement au voisinage de 900 cm^{-1}. Le spectre présente toujours une bande fine et intense vers 1685 cm^{-1} (groupement $\succ C = O$ conjugué), une bande également intense vers 1620 cm^{-1} - 1626 cm^{-1} (double liaison interne conjuguée avec le carbonyle) et enfin une bande moyenne située entre 780 - 805 cm^{-1} que l'on pourrait attribuer à la vibration de déformation $\gamma(= \underset{\displaystyle |}{C} - H)$.

- La fraction secondaire (qui distille avant la fraction principale) est toujours obtenue en faible quantité. Elle est un mélange de cétone conjuguée $R - CO - CH = \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_3$ et de cétone non conjuguée $R - CO - CH_2 - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH_2$ que nous n'avons pu isoler à l'état pur.

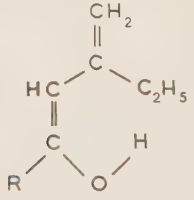
Le spectre infrarouge de cette fraction présente en effet, à côté des bandes d'absorption de la cétone conjuguée, les bandes suivantes : une bande intense dont la position varie entre 1710 et 1718 cm^{-1} (groupement carbonyle non conjugué), des bandes vers 3070 - 3095 cm^{-1}, 1640 - 1647 et 890 - 895 cm^{-1} qu'il est raisonnable d'attribuer à la présence d'un groupement $\succ C = CH_2$.

La formation d'une cétone non conjuguée par addition du magnésien du bromure d'éthyle à une cétone allénique parait difficilement explicable à partir de la structure proposée par R. HAMELIN pour ce magnésien (37) et sur la base du schéma réactionnel proposée par cet auteur dans le cas des réactions entre solutions de GRIGNARD et cétone (38). Cette difficulté ne saurait d'ailleurs mettre en cause la valeur des conceptions de R. HAMELIN.

Si l'on admet l'existence de molécules non associées symétriques (39) (40) (41) les faits s'interprètent facilement en invoquant la formation d'un complexe de transition hexagonal plan évoluant ensuite par transfert électronique circulaire vers la formation d'un énolate



L'énol libéré lors de l'hydrolyse se transformant ensuite en cétone non conjuguée tautomère :

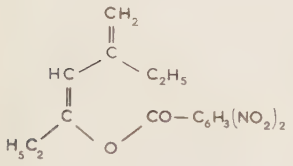


$$\longrightarrow \quad R - CO - CH_2 - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH_2$$

Le processus envisagé n'explique pas l'obtention prépondérante de la cétone conjuguée $R - CO - CH = \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_3$.

On peut vraisemblablement admettre que cette dernière provient de l'isomérisation de la cétone non conjuguée formée initialement. En effet, BLAISE (42) a montré que les alcoyl allyl cétones R - CO - CH_2 - CH = CH_2 se transformaient avec la plus grande facilité en cétones conjuguées isomères R - CO - CH = CH - CH_3.

La première étape de la réaction entre cétones α alléniques et magnésien du bromure d'éthyle serait alors une addition en 1-4 conduisant à un énolate magnésien mixte. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons fait appel à une technique proche de celle imaginée par BEEL et VEJDOVA (43) pour démontrer le mécanisme de l'addition du magnésien du bromobenzène au diphényl cétène. Le produit de l'addition du magnésien du bromure d'éthyle à l'hexadiène-1,2 one-4 a été traité par le chlorure de dinitro-3,5 benzoyle . Dans ces conditions, si le processus envisagé est correct, on doit obtenir l'ester de l'énol :



Les essais de cristallisation du dinitrobenzoate d'énol se sont soldés par un échec ; L'étude du spectre infrarouge du produit brut a fourni néanmoins des précisions sur la structure du produit de la réaction . Ce spectre présente :

- une bande fine et intense à 3095 cm^{-1} et une forte bande à 920 cm^{-1}, attribuables à un groupement $\diagup C = CH_2$.

- Deux bandes éthyléniques à 1600 et 1628 cm^{-1} que l'on peut attribuer respectivement à une double liaison terminale $\diagup C = CH_2$ et à une double liaison interne $\diagup C = C \diagdown$ conjuguées.

- Deux bandes moyennes à 870 - 775 cm^{-1} (groupement - $\underset{|}{C}$ = CH -).

- Deux larges bandes respectivement centrées à 1272 et 1145 cm^{-1} données comme caractéristiques des esters benzoïques.

Ainsi malgré l'échec enregistré dans la séparation du dinitrobenzoate d'énol par cristallisation, l'étude du spectre infrarouge du produit brut apporte des arguments en faveur du mécanisme proposé.

Mode opératoire :

A une mole de magnésien du bromure d'éthyle, on additionne goutte à goutte et en agitant 0,9 mole de cétone α allénique en solution dans 450 cm^3 d'éther anhydre, en ayant soin de maintenir la masse réactionnelle au voisinage de -25°C. L'addition terminée, on abandonne plusieurs heures en laissant la température s'élever progressivement. Après addition d'eau glacée, le produit est extrait à l'éther, et la solution éthérée séchée sur chlorure de calcium pilé. L'éther est chassé et le résidu distillé sous pression réduite, en présence d'hydroquinone, sur colonne à bande tournante. Il passe d'abord une fraction peu abondante, contenant la cétone non conjuguée que l'on écarte. Ensuite, la cétone conjuguée est recueillie. La distillation laisse toujours un résidu important qui n'a pu être identifié.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Cétone traitée	Cétone obtenue	E °C/mm	n_D	d_4	Spectre IR	
					ν(C=O)cm^{-1}	ν(C=C)cm^{-1}
C_2H_5-CO-CH=C=CH_2	C_2H_5-CO-CH=C(CH_3)(C_2H_5)	57/18	1,4499	0,8586	1685	1620
(hexadiène-1,2 one-4)	(méthyl-3 heptène-3 one-5)		(26°C)	(26°C)		
	Rdt % = 50 (*)					
n-C_3H_7-CO-CH=C=CH_2	n-C_3H_7-CO-CH=C(CH_3)(C_2H_5)	60/9	1,4506	0,8500	1685	1620
(heptadiène-1,2 one-4)	(méthyl-3 octène-3 one-5)		(26°C)	(26°C)		
	Rdt % = 50					
CH_3-CH(CH_3)-CO-CH=C=CH_2	CH_3-CH(CH_3)-CO-CH=C(CH_3)(C_2H_5)	60,5/ 13,75	1,4479	0,8437	1685	1630
(méthyl-5 hexadiène-1,2 one-4)	(diméthyl-2,5 heptène-4 one-3)		(27°C)	(27°C)		
	Rdt % = 40					

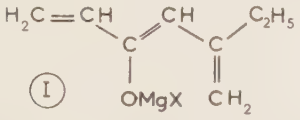
(*) Littérature (44).

Remarque I.

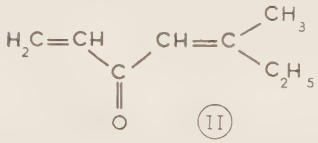
Dans le cas de l'hexatriène 1,2,5 one-4 $CH_2 = CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH = C = CH_2$,

la molécule offre deux possibilités :

- Soit une attaque en 1-4 côté enchaînement allénique avec formation d'un énolate (I) qui conduirait après hydrolyse et isomérisation à un mélange

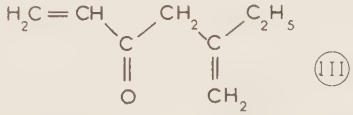


(I)



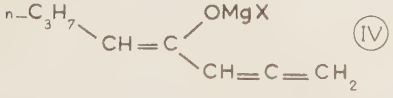
(II)

de méthyl-5 heptadiène-1,4 one-3 (II) et d'éthyl-2 hexadiène-1,5 one-4 (III).

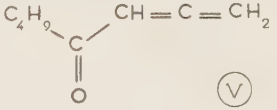


(III)

- Soit une addition en 1-4 côté groupement vinyle donnant un énolate allénique (IV) que l'hydrolyse ultérieure transformerait en une cétone



(IV)



(V)

allénique conjuguée, l'octadiène-1,2 one-4 (V).

L'hexatriène-1,2,5 one-4 a été traitée par le bromure d'éthyl-magnésium en léger défaut, et après traitement d'usage et évaporation du solvant, le spectre infrarouge du résidu a été enregistré. Il ne présente aucune des bandes attribuables à une cétone allénique conjuguée, ce qui permet d'écarter l'hypothèse d'une addition en 1-4 côté groupement vinyle ...

Les multiples essais tentés en vue d'isoler la cétone diénique (II) ont été infructueux. Le produit se polymérise au cours de l'évaporation du solvant en laissant un résidu non distillable.

Ce résultat, bien que très imparfait laisse déjà présager que le système $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH = C = CH_2$ est plus réactif que le système éthylénique correspondant $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH = CH_2$, conclusion que des résultats acquis ultérieurement viendront confirmer.

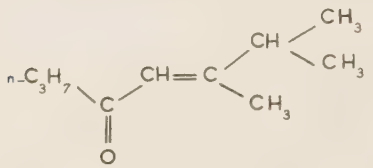
Remarque II.

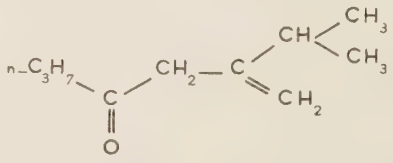
Le bromure d'isopropylmagnésium, $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CH \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$ Mg Br, magnésien plus

encombré que le bromure d'éthylmagnésien et capable lorsqu'on l'oppose à des cétones encombrées de produire des transferts d'hydrure, réagit comme le bromure d'éthylmagnésium.

On n'observe pas la formation de l'alcool allénique qui résulterait du transfert d'hydrure. Le produit isolé est un mélange de deux cétones isomères, l'une α,β l'autre β,γ éthylénique.

A titre d'exemple, l'addition de $(CH_3)_2CH\,Mg\,Br$ à l'heptadiène-1,2 one-4, $C_3H_7 - CO - CH = C = CH_2$, donne après les traitements habituels un mélange des deux cétones isomères





$E_{3,5}$: 59 - 60°C ; n_D^{20} : 1,4538 d_4^{20} : 0,8597

RM_D exp : 48,42 ; RM_D calc : 47,92

Spectre infrarouge : inflexion à 1710 cm^{-1} : $\nu(>C = O$ non conjugué) 895 cm^{-1} faible : $\tau(>C = CH_2)$ attribuables à l'isomère β,γ éthylénique. Bandes très fortes à 1690 cm^{-1} : $\nu(>C = O)$, 1640 cm^{-1} : $\nu(>C = C<_{H})$ caractéristiques de l'isomère conjugué.

L'analyse par chromatographie en phase vapeur (colonne de 2,5 m de longueur ; remplissage : carbowax 20 M à 10 % sur chromosorb P ; température du four 80°C) montre que le mélange contient 90 % de cétone conjuguée et 10 % de cétone β, γ éthylénique.

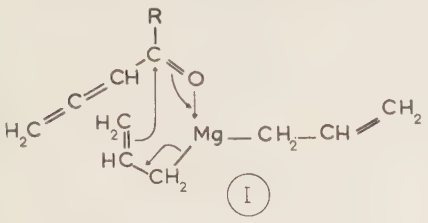
2/ Cas du magnésien du chlorure d'allyle.

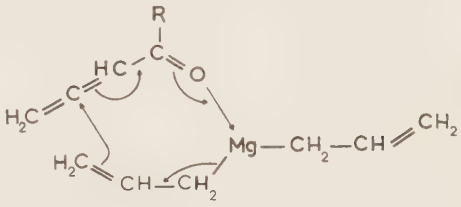
Avec le magnésien du chlorure d'allyle, on observe toujours une réaction "normale". L'addition de ce magnésien aux cétones R - CO - CH = C = CH_2 (où R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, -CH = CH_2) conduit toujours à l'alcool tertiaire attendu que l'on obtient avec des rendements de 60 à 65 %. La cétone qui pourrait se former concurremment à l'alcool dans une réaction "anormale" , n'a jamais été mise en évidence.

C. PRÉVOST et ses élèves (41) ont montré par l'étude infrarouge des magnésiens d'halogénures insaturés qu'il n'existe qu'un seul type de liaison Mg - R et qu'en conséquence seules les molécules symétriques doivent exister en solution.

Si l'on admet, dans le cas du magnésien du chlorure d'allyle, l'existence de molécules : $Mg(CH_2 - CH = CH_2)_2$ solvatées, un processus par transfert électronique circulaire, analogue à celui proposé par GAUDEMAR au sujet du diallyl zinc (45), rend bien compte des faits observés. L'addition "normale" nécessitant la formation d'un complexe de transition hexagonal plan qui évoluerait par transfert circulaire vers la formation d'un alcoolate (I) est certainement très favorisé par rapport à l'addition "anormale" qui exige la for-

mation d'un complexe de transition à huit sommets (II), ce qui permet d'interpréter les résultats obtenus.



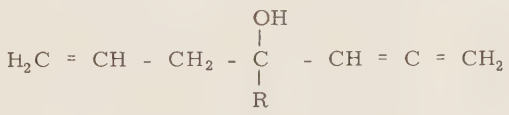


Mode opératoire

Dans un réacteur équipé d'un agitateur central, d'une ampoule à brome et d'un tube à dégagement protégé par un piège à chlorure de calcium, on place 1,5 atome de magnésium (36 g) que l'on recouvre de 900 cm³ d'éther anhydre. On amorce la réaction avec un peu de chlorure d'allyle pur séché sur chlorure de calcium et fraichement distillé. Dès que la réaction a démarré, on refroidit à -18°C, température à laquelle sera maintenu le mélange réactionnel pendant toute la durée de l'addition du chlorure d'allyle. On ajoute alors en 3 h 30, 1,5 moles (115 g) de chlorure d'allyle en solution dans un égal volume d'éther anhydre. Quand l'addition est terminée, l'agitation est poursuivie pendant une demi-heure environ.

On refroidit ensuite le mélange réactionnel au voisinage de -25°C puis on additionne très lentement et en agitant vigoureusement 1 mole de cétone α allénique en solution dans 480 cm³ d'éther anhydre. On abandonne une nuit en laissant la température s'élever progressivement. La combinaison magnésienne est alors hydrolysée. On extrait à l'éther et sèche sur carbonate de potassium fondu. L'éther est ensuite chassé et le résidu distillé sous pression réduite en présence d'hydroquinone.

Les alcools suivants ont été ainsi préparés :



R	Rdt %	E (°C/mm)	n_D	d_4	RM_D exp	RM_D calc
CH_3	64	33/1,3	1,4815 (21°C)	0,9006 (21°C)	39,29	39,26
C_2H_5	60	47/3	1,4829 (20°C)	0,8954 (20°C)	44,01	43,88
n-C_3H_7	63	63/1,8	1,4791 (21°C)	0,8821 (21°C)	48,92	48,50
i-C_3H_7	63	49/2,3	1,4795 (22°C)	0,8851 (22°C)	48,74	48,50
H_2C = CH -	61	36/0,3	1,4908 (25°C)	0,8993 (25°C)	48,86	43,41

Spectres infrarouges des alcools α alléniques β éthyléniques

$$H_2C = CH - CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CH = C = CH_2$$

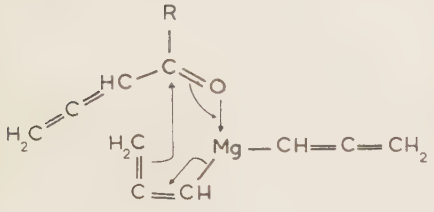
	$\nu(=CH_2)$ allène + vinyle	$\nu_{as}(C=C=C)$	$\delta_s(=CH_2)$ allène + vinyle	$\tau(=CH_2)$ allène	$2\tau(=CH_2)$ allène	$\nu(OH)$	$\delta(OH)$ associé		$\nu(C-O)$	$\nu(C=C)$ vinyle	$\gamma(-CH=)$ vinyle	$\tau(=CH_2)$ vinyle	$2\tau(=CH_2)$ vinyle	$\nu(CH_3)$ $\nu(CH_2)$	$\delta_{as}(CH_3)$ $\delta_s(CH_2)$	$\delta_s(CH_3)$	$\nu(C-C)$
Méthyl-4 Heptatriène -1,2,6 ol-4	3042 m	1945 FF	1412 m	843 FF	1695 f	3527 e 3370 FF	1432 m	1314 m	1149 FF 1104 FF	1638 m	995 FF	914 FF	1825 f	2948 F 2898 F 2839 e	1451 m	1376 F	?
Ethyl-4 Heptatrième-1 2,6 ol-4	3086 m	1961 FF	1418 m	843 FF	1710 f	3577 e 3459 FF	1442 m	1337 m	1136 FF 1116 FF	1645 m	990 FF	915 FF	1838 f	2974 F 2935 F 2884 e	1464 m	1380 F	?
Propyl-4 Heptatrième -1,2,6 ol-4	3040 m	1945 FF	1412 m	843 FF	1698 f	3527 e 3387 FF	1437 m	1315 m	1130 FF 1120 FF	1637 m	990 FF	913 FF	1825 f	2924 F 2911 e 2839 F	1465 m 1453 m	1378 F	?
Isopropyl-4 Heptatrième -1,2,6 ol-4	3047 f	1947 FF	1412 m	843 FF	1703 f	3533 m 3446 F	1433 m	1291 m	1092 m	1637 m	994 FF	913 FF	1823 f	2938 F 2859 e	1467 m 1459 e	1384 F 1365 F	1170 m 866 e
Méthyl-2 Heptatrième -3,4,6 ol-2 (1)	3072 f	1949 F	1394 m			3551 ef 3331 FF	1436 m	1323 ef	1151 FF 1136 eF	1612 m	968 F	897 FF	1799 f	2968 F 2915 m 2864 ef	1457 m	1373 F 1359 F	?

3/ Cas du magnésien du bromure de propargyle.

Comme dans le cas précédent, on observe uniquement la réaction "normale".

L'alcool tertiaire α allénique $HC \equiv C - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}} - CH = C = CH_2$

(où R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, -CH = CH_2) est obtenu avec des rendements de 55 à 65 %. Aucune fraction cétonique n'a pu être isolée.



La structure allénique du magnésien du bromure de propargyle a été démontrée par l'Ecole de C. PRÉVOST (41).

On peut envisager également l'intervention du processus habituel par transfert circulaire, qui a l'avantage d'expliquer l'addition "normale" et de rendre compte de la structure propargylique des alcools obtenus (46), la réaction "anormale" étant défavorisée pour les raisons invoquées dans le cas de l'addition du magnésien allylique.

Mode opératoire.

Le magnésien du bromure de propargyle a été obtenu par la méthode de M. GAUDEMAR (11) décrite précédemment à propos de l'obtention des alcools β acétyléniques R - CHOH - CH_2 - C ≡ CH.

Dans un réacteur équipé d'un agitateur central, d'une ampoule à brome, d'un tube à dégagement muni d'un piège à chlorure de calcium, on prépare une mole de magnésien du bromure de propargyle.

Le mélange réactionnel est alors refroidi à -25°C. On ajoute en 6 heures, 0,8 mole de cétone α allénique en solution dans 380 cm^3 d'éther anhydre.

On abandonne une nuit au repos en laissant la température remonter progressivement. Le produit de la réaction est jeté sur de la glace pilée. On extrait à l'éther et sèche sur carbonate de potassium fondu. L'éther est ensuite chassé et le résidu distillé sous pression réduite en présence d'hydroquinone.

Les alcools suivants ont été ainsi préparés : (voir tableau page n° 49).

Conclusion :

Les organomagnésiens saturés s'additionnent en 1-4 aux cétones alléniques R - CO - CH = C = CH_2. La cétone R - CO - CH_2 - $\underset{\underset{R^1}{|}}{C}$ = CH_2 initialement formée, s'isomérisant dans les conditions de l'hydrolyse en cétone conjuguée, thermodynamiquement plus stable, R - CO - CH = $\underset{\underset{R^1}{|}}{C}$ - CH_3 (R et R^1 étant des radicaux saturés). Par contre, les organomagnésiens allyliques ou alléniques s'additionnent normalement en 1-2 sur ces mêmes cétones et conduisent de ce fait aux alcools tertiaires R - $\underset{\underset{R^1}{|}}{C}$ (OH) -CH = C = CH_2

(R^1 = $-CH_2-CH = CH_2$ ou $-CH_2 - C \equiv CH$, R = alcoyle).

Spectres infrarouges des alcools α alléniques β acétyléniques

$$HC \equiv C - CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH = C = CH_2$$

	$\nu(=CH_2)$	$\nu_{as}(C=C=C)$	$\delta_s(=CH_2)$ allène + vinyle	$\tau(=CH_2)$ allène	$2\tau(=CH_2)$ allène	$\nu(OH)$	$\delta(OH)$ associé	$\nu(C-O)$	$\nu(\equiv C-H)$	$\nu(C\equiv C)$	$\nu(C-H)$ de $-CH_3$ et $-CH_2-$	$\delta_{as}(CH_3)$ $\delta_s(CH_2)$	$\delta_s(CH_3)$	$\nu(C=C)$	$\nu(C=C)$ vinyle	$\gamma(=C-H)$ vinyle		$2\gamma(=C-H)$ vinyle
Méthyl-4 Heptadiène -1,2 yne-6 ol-4	3013 f	1952 FF	(1420)F	858 FF 850 FF	1704 f	3496 e 3381 eF 3352 FF	(1420)F 1359 e	1093 FF	3269 FF	2121 f	2940 m 2888 m 2839 e	1450 m	1376 F					
Ethyl-4 Heptadiène -1,2 yne-6 ol-4	3070 f	1961 FF	(1428)F	858 eF 847 FF	1712 f	3559 e 3441 F	(1428)F 1368 F	1119 F 1075 F	3313 FF	2135 f	2965 F 2923 F 2868 m	1464 F	1382 F					
Propyl-4 Heptadiène -1,2 yne-6 ol-4	3043 f	1961 FF	1421 e	851 FF	1710 f	3546 e	1436 F 1362 F	1124 F 1079 F	3308 FF	2135 f	2949 F 2923 e 2861 F	1467 m 1460 m	1380 F					
Isopropyl-4 Heptadiène-1,2 yne-6 ol-4	3018 f	1952 FF	(1425)F	847 FF	1701 f	3527 F 3441 F	(1425)F 1352 F	1040 F	3276 FF	2125 f	2940 F 2853 F	1468 F 1452 e	1368 F 1365 F	1171 m				
Vinyle-4 Heptadiène -1,2 yne-6 ol-4	3060 f	1954 FF	1412 F	877 em	1710 f	3502 e	1433 e 1352 m	1032 F	3287 FF	2130 f	2956 f 2882 f				1640 f	990 FF	927 FF	1858 f

$$HC \equiv C - CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - CH = C = CH_2$$

	Rdt %	E (°C/mm)	n_D	d_4	RM_D exp	RM_D calc
CH_3	59	30/0,7	1,4923 (20°C)	0,9340 (20°C)	37,98	37,73
C_2H_5	58,5	42/1	1,4902 (21°C)	0,9273 (21°C)	42,41	42,35
$n\text{-}C_3H_7$	64	56,5/1,3	1,4854 (22°C)	0,9155 (22°C)	47,00	46,97
$i\text{-}C_3H_7$	58,5	61/1,7	1,4894 (21°C)	0,9183 (21°C)	47,20	46,97
$-CH=CH_2$	55	50/0,3	1,4999 (24°C)	0,9422 (24°C)	41,82	41,88

B - **Addition des organolithiens.**

Les additions anormales au cours des réactions entre organomagnésiens saturés et cétones éthyléniques conjuguées peuvent être évitées, totalement ou partiellement, si l'on utilise les organolithiens.

S'il en est de même avec les cétones alléniques conjuguées, l'addition des organolithiens aux cétones alléniques conjuguées devrait permettre d'accéder aux alcools tertiaires $R^1 - \underset{\underset{R^2}{|}}{C(OH)} - CH = C = CH_2$ (où R^1 et R^2 sont des groupements saturés).

Malgré les essais multipliés et les précautions prises, nous n'avons pu aboutir à un résultat exploitable. Diverses possibilités opératoires ont été utilisées, en jouant sur les facteurs suivants :

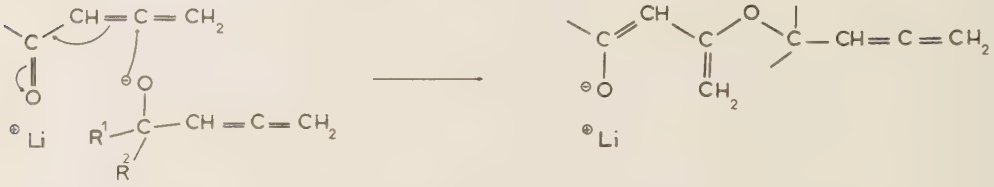
a) L'ordre d'addition des réactifs : addition de la cétone au lithien ou du lithien à la cétone.

b) La température du milieu réactionnel que nous avons fait varier depuis -15°C jusqu'à -80°C.

c) La nature de l'organolithien : éthyllithium, butyllithium, phényllithium ont été employés.

Dans tous les cas, la réaction conduit à un produit déjà résineux au moment de l'extraction et qui ne peut être distillé. Il semble que l'on ne puisse pas invoquer, pour expliquer ces échecs, une instabilité éventuelle des

alcools alléniques tertiaires, ces alcools ayant été synthétisés par d'autres méthodes (31). Puisque l'isopropylate d'aluminium s'additionne sur les cétones alléniques en milieu benzénique pour donner des cétoéthers d'énols (§ suivant) on pourrait, par contre, envisager une addition possible de l'alcoolate de lithium primitivement formé sur une deuxième molécule de cétone allénique , l'acidité du cation Li^+ (acide de Lewis) et les propriétés nucléophiles de l'ion alcoolate constituant des facteurs favorables



La réaction peut se poursuivre par l'intermédiaire de l'énolate ainsi obtenu.

C - **Action des réactifs de Reformatsky.**

Deux structures ont été proposées pour le réactif de Reformatsky. La première assimile ce réactif à un réactif de Grignard classique

$$Br - CH_2 - CO_2C_2H_5 \xrightarrow{Zn} \underset{\underset{Zn\ Br}{|}}{CH_2} - CO_2C_2H_5$$

La seconde, plus récente, à un énolate d'ester (47)

$$Br - CH_2 - CO_2C_2H_5 \xrightarrow{Zn} CH_2 = \underset{\underset{OZn\ Br}{|}}{CO}\ C_2H_5$$

Des arguments peuvent être développés en faveur de chacune de ces structures et le débat reste ouvert (voir par exemple (48)). C'est ainsi qu'on ne connait aucun cas de réduction d'un groupement carbonyle par le réactif de Reformatsky, et que les additions conjuguées sur les dérivés carbonylés α,β insaturés sont rares (49).

L'application de cette réaction aux cétones alléniques conjuguées présentait un intérêt indéniable lié à la structure particulière des β hydroxyesters qui résulteraient d'une réaction normale

$$CH_2 = C = CH - \underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - \overset{|}{C} - CO_2\ C_2H_5$$

esters qui pourraient être engagés ultérieurement dans de nouvelles synthèses.

Nous avons donc entrepris et poursuivi l'étude de cette réaction malgré les résultats décevants enregistrés au début.

1/ Cas du réactif préparé avec $Br-CH_2-CO_2\ C_2H_5$, Zn.

Les nombreux essais effectués n'ont donné aucun résultat, sans que la technique utilisée puisse être mise en cause. En effet :

Les solvants sont déperoxydés et rendus anhydres avant utilisation.

Les réactifs sont toujours frafchement distillés.

Le zinc utilisé est soit du zinc en poudre préalablement activé, soit du zinc très pur en copeaux minces (issus de plaques utilisées en lithogravure) préalablement dégraissé, lavé à l'acide chlorhydrique et séché.

Ces réactifs, testés avec l'oxyde de mésityle suivant le mode opératoire couramment utilisé nous ont fourni le β hydroxyester correspondant avec des rendements supérieurs à ceux indiqués dans la littérature (75 %).

Par contre, lorsqu'on utilise une cétone allénique conjuguée

$$R - CO - CH = C = CH_2,$$

après un temps d'inertie plus ou moins long, la réaction devient brusquement éruptive et ne peut être contrôlée. Dans les cas les plus favorables elle laisse un résidu résinifié qui ne peut être distillé.

2/ Utilisation du complexe magnésien de l'acétate de t. butyle.

DUBOIS et ses élèves (50) (51) ont montré que par action de l'acétate de t. butyle sur le magnésien du chlorure d'isopropyle solvaté par 1 ou 2 moles d'éther dans un milieu d'hydrocarbures, il était possible d'obtenir un complexe magnésien de l'ester. La structure exacte de ce complexe n'est pas mieux connue que celle des réactifs de Reformatsky. Le complexe magnésien de l'acétate de t. butyle et le réactif de Reformatsky du chloracétate de t.butyle doivent à priori avoir des structures voisines sinon identiques, et un comportement analogue.

Le complexe magnésien est préparé suivant le mode opératoire décrit dans (50). La cétone allénique conjuguée est alors additionnée, la température étant maintenue au dessous de 0°C. L'addition terminée, le mélange réactionnel, qui a pris une teinte rouge, est versé sur glace pilée, puis soumis aux traitements d'usage. La distillation du solvant laisse encore une fois un résidu résinifié non distillable.

3/ Utilisation du réactif préparé avec $Br-CH_2-CO_2\ C_2H_5$, Mg.

Plusieurs auteurs ont noté que le magnésium utilisé dans les conditions de la réaction de Reformatsky présentait dans certains cas une supériorité très nette sur le zinc quant aux rendements et à la pureté des produits obtenus (52), (53), (54), (55), (56).

D'après JACQUES (57) la réaction de Reformatsky lorsqu'elle met en jeu des esters α bromés tertiaires et certaines cétones peut s'effectuer avec de bien meilleurs rendements en présence de magnésium qu'en présence de zinc.

Nous avons donc, dans une deuxième série d'expériences, substitué le magnésium au zinc et opéré suivant le mode opératoire décrit dans (57). Alors que toutes les tentatives antérieures s'étaient soldées par des échecs, nous avons pu obtenir les β hydroxyesters alléniques.

$CH_2 = C = CH - \underset{\underset{R}{|}}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}} - CH_2\ CO_2\ C_2H_5$, et les isoler à l'état pur avec des rendements variant de 60 à 70 %.

Mode opératoire : Dans un réacteur équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux, on place 4,2 g de magnésium en copeaux, quelques cristaux de chlorure mercurique et on recouvre d'éther anhydre. On verse ensuite en une fois un mélange contenant 25 g (0,15 mole) de bromacétate d'éthyle et 0,12 mole de cétone allénique conjuguée R - CO - CH = C = CH_2 en solution dans 105 cm^3 d'éther et 175 cm^3 de benzène.

La masse réactionnelle est portée au reflux à l'aide d'un bain-marie. La réaction démarre rapidement et s'entretient doucement d'elle-même jusqu'à disparition de la presque totalité du magnésium. Une fois la réaction calmée, le complexe magnésien est jeté sur glace pilée et hydrolysé par H Cl dilué en présence de chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther et traitements d'usage, le produit est distillé sous pression réduite.

a) *Avec l'hexadiène-1,2 one-4* : $CH_2 = C = CH - CO - C_2H_5$, on obtient l'éthyl-3 hydroxy-3 hexadiène-4,5 oate d'éthyle.

$$CH_2 = C = CH - \underset{\underset{C_2H_5}{|}}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}} - CH_2\text{-}CO_2\ C_2H_5$$

avec un rendement de 68 %.

$Eb_{0,7}$: 64°C ; n_D^{20} : 1,4644 ; d_4^{20} : 0,9970

Spectre I. R. : ν(OH) : 3484 $\nu\left(\begin{matrix}H\\ \\ H\end{matrix}\!\!>C=\right)$: 3048

ν_{as}(C=C=C) : 1957, $\nu(>C = O)$: 1739 - 1712,

ν(C - O -) ester : 1200 ν(C-O) de (C - OH) = 1060 - 1080.

τ(=CH_2) : 850 (ces valeurs correspondent aux nombres d'ondes exprimés en cm^{-1}).

La masse moléculaire déterminée par saponification et l'analyse centésimale sont en bon accord avec la structure proposée.

b) *L'heptadiène-1,2 one-4* $CH_2 = C = CH - CO\text{-}C_3H_7$ conduit à l'hydroxy-3 n-propyl-3 hexadiène-4,5 oate d'éthyle.

$$CH_2 = C = CH - \underset{\underset{C_3H_7}{|}}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}} - CH_2\text{-}CO_2\ C_2H_5$$

avec un rendement de 70 %.

Eb_1 : 86°C ; n_D^{23} : 1,4621 ; d_4^{23} : 0,984

Spectre I. R. (valeurs exprimées en cm^{-1})

ν(OH) : 3490, ν(= CH_2) : 3054, ν_{as}(C = C = C) ; 1958

ν($\geq$C = O) : 1739 - 1718, ν(C-O) ester : 1200, ν(C-O) de C-OH : 1060 τ(=CH_2) : 848.

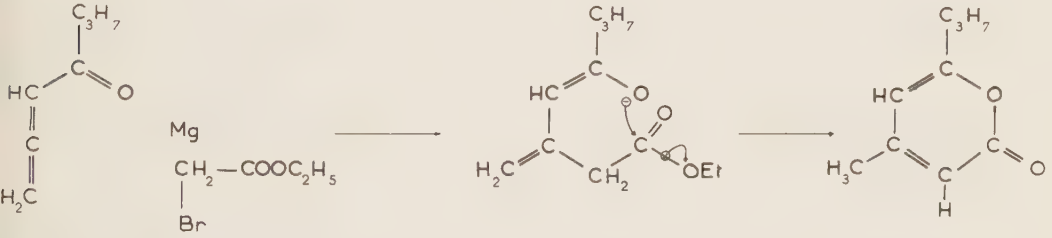
Les % de C et d'H déterminés par analyse et la valeur de la masse moléculaire trouvée par saponification sont satisfaisants.

Dans les deux cas, on recueille une fraction de tête (5 à 7 % du produit isolé) qu'il est difficile d'obtenir à l'état pur. A partir de l'heptadiène-1,2 one-4, il est possible, après plusieurs tours de distillation de séparer une faible quantité d'un produit présentant les propriétés suivantes :

E_{1mm} : 76°C n_D^{22} : 1,4602 d_4^{22} : 0,9615

Spectre I.R. : Bande dédoublée à 1730 - 1720 cm^{-1}
Bande intense à 1587 cm^{-1}

Ce produit ne s'hydrolyse pas par agitation vigoureuse en milieu acide. Peut-être s'agit-il d'une α pyrone résultant d'une attaque en -1,4 sur la cétone allénique ?



Conclusion.

L'action des organolithiens sur les cétones alléniques conjuguées ne donne pas les alcools tertiaires normalement attendus.

Le réactif de Reformatsky (Br CH_2-CO_2 C_2H_5, Zn) et le complexe magnésien de l'acétate de t. butyle conduisent à des polymères.

Par contre, des β hydroxyesters alléniques

$$CH_2 = C = CH - \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_2\text{-}CO_2\ C_2H_5$$

sont obtenus avec des rendements satisfaisants si on substitue le magnésium au zinc dans la réaction de Reformatsky.

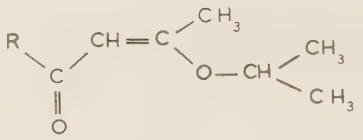
II - TRANSFERTS D'HYDRURES.

A - **Action de l'isopropylate d'aluminium.**

Il est bien connu que l'isopropylate d'aluminium en présence d'alcool isopropylique réduit les aldéhydes et les cétones éthyléniques conjuguées en

alcools α,β éthyléniques avec des rendements intéressants (58).

Nous avons donc appliqué cette méthode à la réduction des cétones alléniques conjuguées. Le résultat est tout à fait inattendu. En effet on n'observe pas la réaction de transfert d'hydrure habituellement observée dans le cas des dérivés carbonylés, mais une véritable addition en 1-4 du réactif sur la cétone allénique, qui conduit à la formation, après hydrolyse, d'un cétoéther d'énol de formule



Dans l'alcool isopropylique les rendements en cétoéther sont de 80 % au moins. La réaction a été reprise avec le benzène comme solvant. Les rendements sont un peu inférieurs (60 %) mais les produits isolés sont rigoureusement identiques dans les deux cas.

La structure proposée repose sur les arguments suivants :

a) Les analyses centésimales effectuées par chromatographie en phase vapeur sont en bon accord avec la formule brute . (Tableau II).

b) L'hydrolyse des produits au moyen d'une solution aqueuse à 20 % d'acide sulfurique conduit à des dicétones R - CO - CH_2 - CO - CH_3 aisément identifiées par le point de fusion de leurs sels de cuivre. Ce résultat montre que le carbone du groupement $\geq C = O$ est séparé du carbone qui porte le groupement éther par un atome de carbone.

c) Les spectres infrarouges présentent les bandes suivantes (tableau II) :

- une bande fine et intense centrée vers 1680 cm^{-1} caractéristique d'un groupement carbonyle conjugué, = C - C(=O) -

- une bande également intense, dédoublée, dont les deux maxima se situent vers 1600 et 1575 cm^{-1}. Ce dédoublement, de la bande d'absorption correspondant à la vibration $\nu(\geq C = C \leq)$ se retrouve fréquemment vers 1640 - 1620 cm^{-1} dans les éthers vinyliques - C = C(OR') - (59).

L'abaissement de fréquence observé ici est dû à la conjugaison avec le groupement carbonyle.

- une bande intense à 1250 cm^{-1} donnée comme caractéristique de la vibration antisymétrique ν_{as}(C - O - C) des éthers vinyliques = C(-) - O - C .

- une bande moyenne et fine vers 810 - 820 cm^{-1} due à la vibration γ(- CH =)

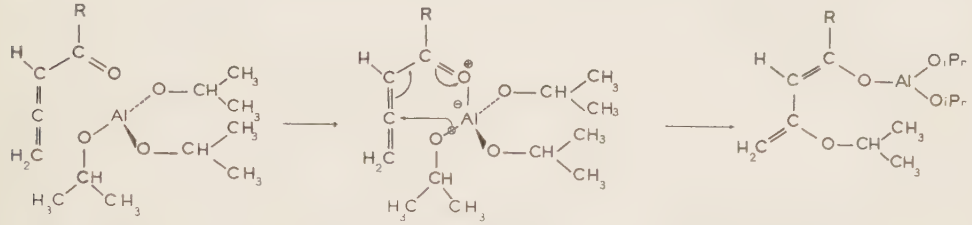
On note par ailleurs l'absence totale des bandes pouvant dénoncer la présence de l'isomère non conjugué R - CO - CH_2 - C(OiPr) = CH_2

d) Enfin, l'examen des spectres ultraviolets confirme la conjugaison (λ_{max} : 260 - 261 mμ. ε_{max} = 15.000). (Tableau II).

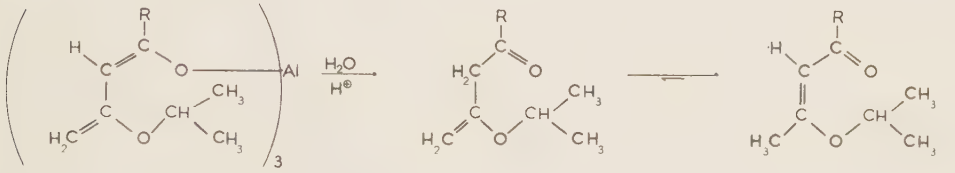
Nous avons essayé de comprendre le mécanisme de cette réaction "anormale", dont aucun exemple ne paraît mentionné dans la littérature.

L'absence de formation d'acétone au cours de la réaction permet d'écarter la possibilité d'un transfert d'hydrure suivie d'une réaction secondaire. Par ailleurs, on observe la formation du même produit, que l'on utilise le benzène ou l'alcool isopropylique comme solvant.

Le mécanisme suivant, qui implique la formation prélable d'un complexe entre l'isopropylate d'aluminium et le groupement carbonyle, suivie du transfert d'un groupement isopropylate, permet d'interpréter les faits observés.



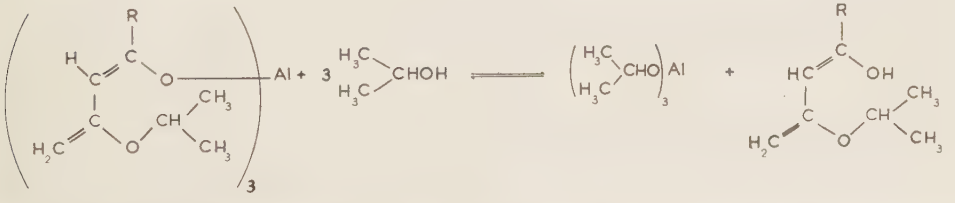
a) Dans le benzène la réaction aboutit à la formation d'un énolate que l'hydrolyse transformera en cétoéther allylique s'équilibrant, dans les conditions de l'hydrolyse, en cétoéther conjugué



b) Dans l'alcool isopropylique, la situation est différente. Le spectre infrarouge du produit obtenu avant addition d'eau est identique à celui du produit définitif.

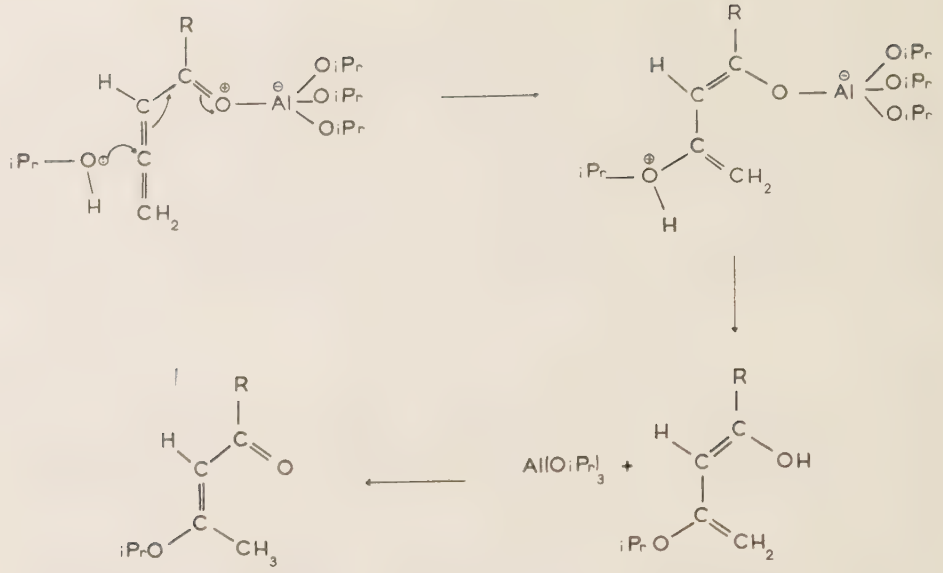
On peut admettre dans ce cas :

- Soit un échange d'hydrogène entre l'alcool isopropylique présent en grand excès et l'énolate formé, comme dans le benzène, par addition en 1-4 de l'isopropylate sur la cétone allénique

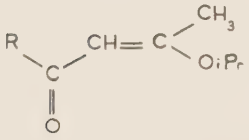


l'énol formé donnant le cétoéther tautomère qui se conjugue dans les conditions de la réaction.

- Soit à l'addition d'une molécule d'alcool isopropylique sur le complexe cétone - isopropylate



Il paraît surprenant alors, que le cétoéther obtenu puisse subsister dans les conditions de la réaction de Meerwein Ponndorf Verley !



Pour vérifier ce point, un cétoéther déjà isolé a été traité par l'isopropylate d'aluminium dans les conditions qui favorisent le transfert d'hydrure. Aucune réaction n'est observée : la distillation restitue intégralement le cétoéther mis en jeu.

Le mode opératoire utilisé est celui qui est indiqué couramment pour les réactions de ce type.

Dans un réacteur de 250 cm^3, on introduit 0,1 mole d'isopropylate d'aluminium (20,4 g) en solution dans 100 cm^3 d'alcool isopropylique anhydre.

On porte au reflux puis on additionne 0,1 mole de cétone α allénique en solution dans 30 cm^3 du même solvant. Après quelques minutes, le milieu réactionnel prend une teinte jaune pâle et l'on ne perçoit plus l'odeur de la cétone allénique, facile à détecter à cause de ses propriétés lacrymogènes. On peut alors considérer que la réaction est terminée.

La majeure partie du solvant est chassée sous un vide : le résidu est additionné d'eau glacée, puis extrait plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée, carbonatée puis lavée à l'eau, est séchée sur chlorure de calcium pilé.

Les cétoéthers éthyléniques conjugués suivants ont été ainsi obtenus :

Tableau I

Cétone traitée	cétoéther obtenu	E °C/mm	n_D	d_4	RM_D Calc.	RM_D Exp.
C_2H_5-CO-CH=C=CH_2 (hexadiène-1,2 one-4)	C_2H_5-CO-CH=C(OCH(CH_3)$_2$)-CH_3 (isoproproxy-2 hexène-2 one-4) Rdt % = 85	55/1	1,4592 (27°C)	0,9134 (27°C)	44,95	46,75
n-C_3H_7-CO-CH=C=CH_2 (heptadiène-1,2 one-4)	n-C_3H_7-CO-CH=C(OCH(CH_3)$_2$)-CH_3 (isopropoxy-2 heptène-2 one-4) Rdt % = 83	62/0,5	1,4590 (28°C)	0,9063 (28°C)	49,57	51,27
CH_3-CH(CH_3)-CO-CH=C=CH_2 (méthyl-5 hexadiène-1,2 one-4)	CH_3-CH(CH_3)-CO-CH=C(OCH(CH_3)$_2$)-CH_3 (méthyl-5 isopropoxy-2 hexène-2 one-4) Rdt % = 82	52/0,3	1,4580 (22°C)	0,9068 (22°C)	49,57	50,96

Tableau II

R	Spectre infrarouge ν(C=O)	ν(C=C)	ν_{as}(=C-O-C)	γ(=C-H)	Spectre UV. (EtOH) λ_{max} mμ	ε_{max}	Analyse centésimale C % Calc.	C % tr.	H % Calc.	H % tr.
C_2H_5	1680	1575 1600	1251	820	260	14500	69,23	69,22	10,26	10,55
n-C_3H_7	1681	1577 1600	1250	808	261	14500	70,59	70,80	10,58	10,23
i-C_3H_7	1675	1584	1252	819	261	14700	70,59	70,84	10,58	10,96

En conclusion, l'action de l'isopropylate d'aluminium sur les cétones alléniques conjuguées, au sein de l'alcool isopropylique ou du benzène ne se traduit pas par un transfert d'hydrure habituellement observé dans le cas des dérivés carbonylés saturés ou insaturés.

On observe une réaction "anormale" qui conduit en définitive à des cétoéthers d'énols.

B - **Réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium.**

La réaction de MEERWEIN - PONNDORF - VERLEY appliquée aux cétones alléniques conjuguées ne nous ayant pas donné le résultat escompté, nous avons été amenés à utiliser un autre type d'agent de réduction également connu pour sa sélectivité, l'hydrure de lithium et d'aluminium.

L'utilisation de ce réactif avait permis à F. BARDONNE - GAUDEMAR (3) d'obtenir un résultat positif dans la réduction de la phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2,3 one $C_6H_5 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = C = CH - CH_3$ en alcool allénique secondaire.

Il y avait donc tout lieu d'espérer que cette méthode pourrait être appliquée à d'autres cétones de ce type et constituerait une voie d'accès possible aux alcools alléniques secondaires $R - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH = C = CH_2$ alors inconnus. L'expérience a confirmé cette hypothèse ; le mode opératoire suivant permet d'effectuer la réduction avec des rendements quasi quantitatifs.

Mode opératoire.

Dans un réacteur de 2 l, équipé d'un agitateur central, d'une ampoule à brome et d'un tube à dégagement protégé par du chlorure de calcium, on introduit 11,5 g de Li Al H_4 (0,302 mole) et 1500 cm^3 d'éther rigoureusement anhydre, frafchement distillé. La température du milieu réactionnel étant maintenue à -40°C, on laisse couler lentement une mole de cétone allénique conjuguée en solution dans 200 cm^3 de ce même solvant. L'addition terminée, l'agitation est poursuivie pendant 2 heures. Après une nuit de repos, au froid, le produit de la réaction est versé sur de la glace pilée, repris par l'éther et séché sur carbonate de potassium fondu. Le solvant est ensuite chassé et le résidu distillé sous pression réduite.

Les alcools α alléniques attendus R - CHOH - CH = C = CH_2 sont obtenus avec des rendements presque toujours quantitatifs. Leurs spectres infrarouges ne présentent ni les bandes caractéristiques des acétyléniques ou des éthyléniques, ni celles du groupement carbonyle.

Les produits obtenus sont homogènes en chromatographie en phase vapeur sur Carbowax 20 M ou silicon oil DC. 200.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux suivants : Alcools alléniques secondaires $R - CHOH - \underset{\underset{R^1}{|}}{C} = C = CH_2$

Spectres infrarouges des alcools alléniques R - CHOH - CH = C = CH_2

	$\nu(=CH_2)$	$\nu_{as}(C=C=C)$	$\delta(=CH_2)$	$\tau(=CH_2)$	$2\tau(=CH_2)$	$\nu(OH)$	$\ell(OH)$ associé		$\nu(C-O)$	$\nu(CH_3)$ $\nu(-CH_2)$	$\delta_{as}(CH_3)$ $\delta_{as}(CH_2)$	$\delta_s(CH_3)$	$\delta_{as}(CH_2)$	$\nu(C-C)$
Hexadiène-1,2 ol-4	3073 f	1961 F	1414 m	839 F	1710 f	3394 FF 3331 FF	1141 m	1334 m	1051 F	2965 F 2923 F 2870 F	1464 F	1380 F	780 f	1131 m
Heptadiène-1,2 ol-4	3048 f	1956 F	1409 m	842 F	1701 f	3313 FF	1433 m	1315 m	1065 f	2923 F 2986 F 2839 F	1464 F 1457 e	1378 F	744 f	1122 m
Méthyl-5 Hexadiène-1,2 ol-4	3018 f	1956 F	1405 e	840 F	1699 f	3350 FF 3304 FF	1433 m	1333 m	1017 FF	2923 F 2846 F	1465 F 1457 e	1382 F 1367 F		1171 m
Propyl-3 Heptadiène-1,2 ol-4	3014 f	1956 F	1403 m	841 F	1701 f	3336 F 3293 F	1433 e	1336 f	1017 F	2932 F 2907 F 2842 F	1461 F	1378 m	?	?
Méthyl-3 Hexadiène-1,2 ol-5 (29)	3067 m	1966 F	1405 e	844 F	1720 f	3394 F 3120 m	1433 F	1328 m	1082 FF	2989 F 2938 F 2880 eF	1464eF 1449 F	1377 F	770 f	?

Nous indiquons les intensités par : FF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, e = épaulement

R / R^1	Rdt %	E (°C/mm)	n_D	d_4	RM_D exp	RM_D calc
CH_3 / H	95	59/50	1,4612 (25°C)	0,9014 (25°C)	25,58	25,88
C_2H_5 / H	98	44/8	1,4659 (20°C)	0,8807 (20°C)	30,84	30,50
$n\text{-}C_3H_7$ / H	97	49/5,5	1,4617 (21°C)	0,8688 (21°C)	35,42	35,11
$i\text{-}C_3H_7$ / H	98	45/7	1,4641 (21°C)	0,8722 (21°C)	35,43	35,11
$-CH=CH_2$ / H	50	46/9	1,4693 (25°C)	0,9006 (25°C)	29,74	30,03
$n\text{-}C_3H_7$ / $n\text{-}C_3H_7$	98	47/0,4	1,4638 (24°C)	0,8632 (24°C)	49,21	48,97

Conclusion :

La réduction des cétones alléniques conjuguées par $Li Al H_4$ constitue une excellente méthode de synthèse des alcools alléniques secondaires qui sont obtenus très purs et avec des rendements à peu près quantitatifs.

CHAPITRE III

ACTION DES HALOGÉNURES DE PHOSPHORE SUR LES ALCOOLS ALLÉNIQUES

$R - CHOH - CH = C = CH_2$:

OBTENTION DES DÉRIVÉS ALLÉNIQUES HALOGÉNÉS SECONDAIRES :

$R - CHX - CH = C = CH_2$.

SOLVOLYSE DE COMPOSÉS ALLÉNIQUES

$R - \underset{\underset{L}{|}}{CH} - CH = C = CH_2$ (où - L = $O\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$, - Cl, - Br)

A - SYNTHESE DES DERIVES ALLENIQUES α HALOGENES :

$R - \underset{\underset{X}{|}}{CH} - CH = C = CH_2$

L'analyse de la littérature permet de constater que, si les halogéno-allènes du type $-\underset{\underset{X}{|}}{C} = C = CHX$ sont maintenant bien connus, (60) (61) et ont été largement utilisés en synthèse, il n'en est pas des mêmes des dérivés $-\underset{\underset{X}{|}}{C} - CH = C = CH_2$, où l'halogène est fixé sur le carbone en α de l'enchaînement allénique. Bien peu de dérivés de ce type ont été identifiés et isolés :

- Le bromo-1 butadiène-2,3, $BrCH_2 - CH = C = CH_2$ a été obtenu par M. BERTRAND (62) par action du tribromure de phosphore sur le butadiène-2,3 ol-1.

- Les halogénures de la forme $X - CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{C} = C = CH_2$ (où X = Br, Cl) et ($R = CH_3$, C_2H_5) ont été isolés par J. C. TRAYNARD (36) (pour les bromures) et Y. PASTERNAK (63) (pour les chlorures) des mélanges de bromures ou de chlorures obtenus par addition des hydracides H Br et HCl sur les énynes conjugués : $H_2C = \underset{\underset{R}{|}}{C} - C \equiv CH$.

Tous ces composés sont des bromures ou des chlorures primaires. Les dérivés alléniques α halogénés secondaires $R - \underset{\underset{X}{|}}{CH} - CH = C = CH_2$ n'ayant jamais été isolés, on avait tendance à penser, que s'ils pouvaient effectivement se former au cours de certaines réactions, ils devaient subir une aniotropie analogue à celles qui sont couramment observées en série allylique ou propargylique, et dont le resultat est un halogéno-2 diène-1,3

$R - CH = CH - \underset{\underset{X}{|}}{C} = CH_2$ plus stable, parce que conjugué.

A ce stade de notre travail, nous avions la possibilité d'atteindre ces composés.

En effet, les alcools alléniques secondaires et tertiaires

$$R^1 - \underset{\underset{R^2}{|}}{C}(OH) - CH = C = CH_2 \quad (\text{où } R^2 = \text{alcoyle ou H})$$

devraient, comme tous les alcools, donner lieu à des réactions de substitution nucléophile avec remplacement du groupement hydroxyle par un atome d'halogène. L'expérience montre que les alcools secondaires

$$R - CHOH - CH = C = CH_2$$

convenablement traités soit par le tribromure soit par le pentachlorure de phosphore, donnent les halogéno-4 dienes-1,2 correspondants

$$R - CHX - CH = C = CH_2 \ (X = Br, Cl)$$

premiers représentants d'une nouvelle série de composés alléniques. Il en est tout autrement lorsque les alcools tertiaires $R^1 - \underset{\underset{R^2}{|}}{C}(OH)-CH = C = CH_2$ sont traités dans les mêmes conditions : l'halogénure allénique tertiaire normalement attendu se transpose spontanément dans les conditions de la réaction en halogénodiène-1,3 (transposition allylique) $\begin{matrix} R^1 \\ \diagdown \\ R^2 \diagup \end{matrix} C = CH - \underset{\underset{X}{|}}{C} = CH_2$

Ce résultat n'a toutefois rien de surprenant puisque les alcools allyliques tertiaires analogues $\begin{matrix} R^1 \\ \diagdown \\ R^2 \diagup \end{matrix} \underset{\underset{OH}{|}}{C} - CH = CH_2$ soumis aux mêmes traitements donnent des halogénures primaires pratiquement purs $\begin{matrix} R^1 \\ \diagdown \\ R^2 \diagup \end{matrix} C = CH - CH_2X.$

1/ Synthèse des bromures α alléniques secondaires $R - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - CH = C = CH_2.$

Le mode opératoire suivant est utilisé : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un piège à chlorure de calcium, on introduit 31 g de PBr_3 en solution dans 30 cm^3 d'éther rigoureusement anhydre. La température du mélange réactionnel étant maintenue au voisinage de -10°C, on laisse couler lentement l'alcool α allénique R - CHOH - CH = C = CH_2 (0,3 mole soit un défaut de 10 %) en solution dans 100 cm^3 du même solvant. L'addition terminée, l'agitation est poursuivie pendant 1 heure. La solution éthérée est ensuite transvasée dans un appareil à distiller, le solvant est chassé sous faible pression et le résidu rectifié sous pression réduite.

Les constantes physiques des bromures ainsi obtenus

$$R - CHBr - CH = C = CH_2 \ (R = CH_3,\ C_2H_5,\ n\text{-}C_3H_7\ i\text{-}C_3H_7)$$

sont indiquées dans le tableau suivant :

R	Rdt %	E(°C/mm)	n_D	d_4	RM_D exp	RM_D calc
CH_3	55	40-41/30	1,5060 (20°C)	1,316 (20°C)	33,21	32,12
C_2H_5	70	47/17	1,5050 (22°C)	1,268 (22°C)	37,71	36,73
n-C_3H_7	74	47/7	1,5038 (19°C)	1,221 (19°C)	42,45	41,35
i-C_3H_7	70	48/10	1,5002 (20°C)	1,210 (20°C)	42,55	41,35

Les spectres infrarouges de ces composés présentent, à côté des bandes caractéristiques de l'enchaînement allénique, deux bandes très faibles, centrées à 1590 et 1645 cm^{-1}, dues à la présence d'une trace d'isomère diénique : R - CH = CH - C(Br) = CH_2. Par ailleurs, l'étude de ces mêmes bromures en résonance magnétique nucléaire permet d'affirmer que la proportion de bromo-2 diène-1,3 n'excède pas 1 %.

Spectres infrarouges des bromures α alléniques
R - CHBr - CH = C = CH_2

R	$\nu(=CH_2)$	$\nu_{as}(C=C=C)$	$2\tau(=CH_2)$	$\gamma(=C-H)$ $\tau(=CH_2)$
CH_3	3076 f	1981 ef 1956 F	1724 f	854 F
C_2H_5	3077 f	1980 ef 1953 F	1712 f	851 FF
n-C_3H_7	3077 f	1992 ef 1969 F	1739 f	865 FF 851 FF
i-C_3H_7	3077 f	1980 ef 1953 F	1706 f	868 FF 848 FF

2/ Action du tribromure de phosphore sur les alcools α alléniques tertiaires $R^1(R^2)C(OH) - CH = C = CH_2$. Obtention des dérivés

$$R^1(R^2)C = CH - C(Br) = CH_2$$

Les alcools tertiaires α alléniques $R^1(R^2)C(OH) - CH = C = CH_2$ (où $R^2 = -CH_2 - CH = CH_2$ ou $-CH_2 - C \equiv CH$ et R^1 = alcoyle) traités dans les conditions décrites à propos des alcools secondaires, conduisent à des bromures de la forme $R^1(R^2)C = CH - C(Br) = CH_2$.

Deux alcools ont été opposés au tribromure de phosphore :

a) *L'éthyl-4 heptadiène-1, 2 yne-6 ol-4*

$HC \equiv C - CH_2 - C(OH)(C_2H_5) - CH = C = CH_2$ donne avec un rendement de 52 % le bromo-2 éthyl-4 heptadiène-1, 3 yne-6

$$HC \equiv C - CH_2 - C(C_2H_5) = CH - C(Br) = CH_2$$

$Eb_{2\ mm}$: 40-41°C ; n_D^{21} : 1,5222 ; d_4^{21} : 1,249 ;

Spectre infrarouge : ν(H - C≡) : 3322 cm^{-1} : ν(C ≡ C) : 2119 cm^{-1} ν(>C = C<) : 1613 - 1645 cm^{-1} ; τ(= CH_2) : 891 cm^{-1}

b) *L'éthyl-4 heptatriène - 1, 2, 6 ol-4*

$H_2C = CH - CH_2 - C(OH)(C_2H_5) - CH = C = CH_2$ conduit de la même manière, avec un rendement de 70 % au bromo-2 éthyl-4 heptatriène-1, 3, 6

$$H_2C = CH - CH_2 - C(C_2H_5) = CH - C(Br) = CH_2$$

$Eb_{1\ mm}$: 35 - 36°C ; n_D^{21} : 1,5152 ; d_4^{21} : 1,229 ;

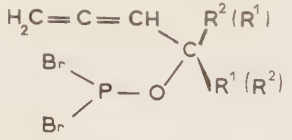
Spectre infrarouge : ν(= CH_2) : 3086 cm^{-1} ; ν(>C = C<) : 1618 - 1639 cm^{-1} τ(= CH_2) : 881 cm^{-1} ; γ(>C = C<, H) : 995 cm^{-1}.

On constate par ailleurs que les spectres infrarouges de ces composés ne présentent aucune des bandes caractéristiques de l'enchaînement allénique

La transposition est donc totale au cours de la réaction.

Remarque

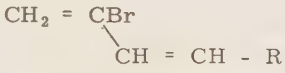
Si on admet la formation intermédiaire d'un dérivé du type



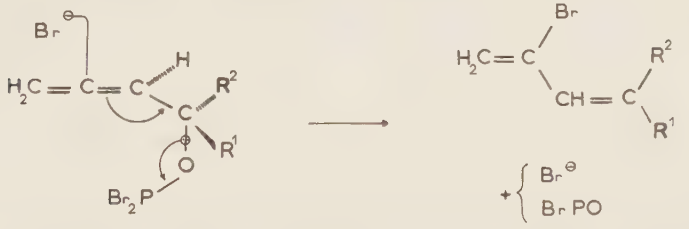
la transposition pourrait résulter :

a) d'une substitution intramoléculaire du type S_Ni'

C'est assez peu probable puisque dans les mêmes conditions les alcools secondaires ne donnent qu'une très faible proportion de produit transposé :

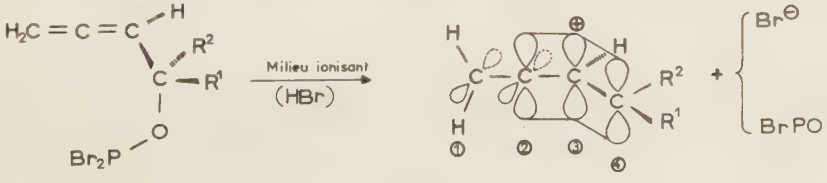


b) D'une substitution bimoléculaire du type S_N2'



mais la plupart des études relatives à la transposition allylique des substrats tertiaires effectuées dans les conditions les plus diverses (variations de la nature et de la concentration de l'espèce nucléophile, présence ou absence de catalyseurs tels que Ag^+, addition de sels ionisables, utilisation de solvants de polarités différentes) paraissent montrer que le mécanisme S_N2' n'intervient qu'exceptionnellement (64) (65).

c) D'une substitution unimoléculaire impliquant un intermédiaire cationique stabilisé par conjugaison et résultant de l'ionisation du complexe (alcool $-PBr_3$), la présence d'acide bromhydrique libre dans le milieu favorisant nécessairement une telle ionisation.



L'attaque du site (2) par l'ion Br^- conduit au produit de transposition (S_N1') ; L'attaque du site (4) (S_N1) donne un bromure allénique tertiaire $CH_2 = C = CH - \underset{Br}{\overset{R^1}{C}} - R^2$ qui doit être facilement ionisable et peut se transposer à son tour par un processus du type S_N1'.

3/ Synthèse des chlorures alléniques secondaires $R - \underset{Cl}{CH} - CH = C = CH_2$

Ces composés sont obtenus par action du pentachlorure de phosphore sur les alcools secondaires $R - CHOH - CH = C = CH_2$

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'une ampoule à brome, d'un piège à chlorure de calcium, on place 23 g de PCl_5 (0,11 mole) (préalablement broyé sous éther) en suspension dans 200 cm^3 d'éther anhydre. Le milieu réactionnel est maintenu à une température de -10°C. On additionne 0,1 mole d'alcool α allénique (soit un défaut de 10 %) en solution dans le même solvant.

La réaction terminée, on sépare la solution éthérée de l'excès de PCl_5. Le solvant est chassé sous faible pression, l'oxychlorure de phosphore éliminé avec soin. La fraction résiduelle finalement distillée sous pression réduite.

Trois chlorures α alléniques secondaires $R - CHCl - CH = C = CH_2$ (où R = C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7) ont été obtenus de cette manière.

a) *Le chloro-4 hexadiène-1,2* : $C_2H_5 - CHCl - CH = C = CH_2$ (obtenu à partir de l'hexadiène-1,2 ol-4)

Rendement : 72 %

$Eb_{35\ mm}$: 50°C ; n_D^{19} : 1,4682 ; d_4^{19} : 0,9400

RM_D exp = 34,50 ; RM_D calc = 33,84

b) *Le chloro-4 heptadiène-1,2*: n-$C_3H_7 - CHCl - CH = C = CH_2$ (à partir de l'heptadiène-1,2 ol-4)

Rendement : 65 %

$Eb_{27\ mm}$: 59°C ; n_D^{23} : 1,4661 ; d_4^{23} : 0,9187

RM_D exp = 39,38 ; RM_D calc = 38,46

c) *Le chloro-4 méthyl-5 hexadiène-1,2* : $CH_3 - \underset{CH_3}{CH} - CHCl - CH = C = CH_2$ (obtenu à partir du méthyl-5 hexadiène-1,2 ol-4)

Rendement : 70 %

$Eb_{27\ mm}$: 54°C ; n_D^{26} : 1,4678 ; d_4^{26} : 0,9215

RM_D exp = 39,35 ; RM_D calc = 38,46

Dans les trois cas examinés, on note la présence d'une trace de chloro-2 diène-1,3 isomère.

Les bandes d'absorption correspondant aux divers modes de vibration de ces molécules sont indiqués dans le tableau suivant :

Spectres infrarouges des chlorures α alléniques R - CHCl - CH = C = CH_2

R	$\nu(=CH_2)$	ν_{as} (C=C=C)	$2\tau(=CH_2)$	$\gamma(=C-H)$ $\tau(=CH_2)$
C_2H_5	3077 f	1953 F	1709 f	851 FF
n-C_3H_7	3077 f	1980 ef 1961 F	1709 f	877 F 851 FF
i-C_3H_7	3078 f	1980 ef 1957 F	1712 f	866 F 847 FF

4/ Action du chlorure de thionyle et des hydracides sur les alcools alléniques secondaires

Les bromures et les chlorures α alléniques ayant été identifiés et isolés, il était intéressant de voir si des réactifs autres que les dérivés halogénés du phosphore, en particulier les hydracides et le chlorure de thionyle $SOCl_2$ pouvaient être utilisés pour leur préparation.

L'expérience montre que dans la plupart des cas, l'utilisation de ces réactifs conduit à un mélange d'halogénure α allénique et d'halogéno-2 diène-1,3 isomère.

a) Lorsqu'on traite les alcools alléniques R - CHOH - CH = C = CH_2 par le chlorure de thionyle dans des conditions semblables à celles utilisées avec PCl_5, on obtient un mélange formé de :

45 à 47 % de chlorure allénique R - CHCl - CH = C = CH_2

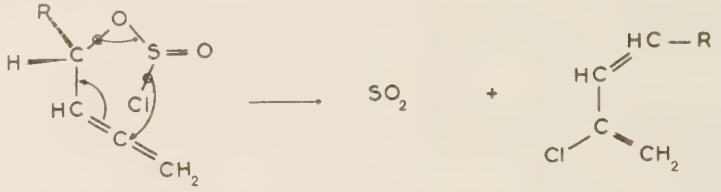
55 à 53 % de chloro-2 diène-1,3 R - CH = CH - C(Cl) = CH_2

Ce résultat montre que plusieurs mécanismes sont en compétition. Puisqu'on opère en absence de base et dans un milieu peu ionisant, l'éther sec dans lequel HCl ne s'ionise pas, on peut admettre que la concentration en ions Cl^- est faible (ce n'est sans doute plus vrai lorsque SO_2 s'est accumulé dans le milieu par suite de l'avancement de la réaction).

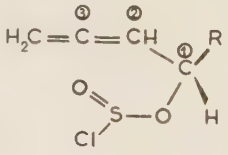
Le chlorure α allénique peut provenir de la décomposition du chlorosulfite intermédiaire par le processus S_Ni

Les processus de ce type sont favorisés, dans le cas des chlorosulfites d'alcools secondaires lorsque le solvant utilisé est faiblement ionisant et en l'absence de bases telles que la pyridine.

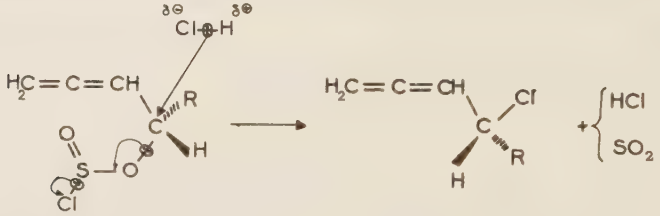
Le chlorure diénique pourrait se former par décomposition du chlorosulfite intermédiaire par transfert électronique à 6 centres (mécanismes S_Ni' des anglo-saxons).



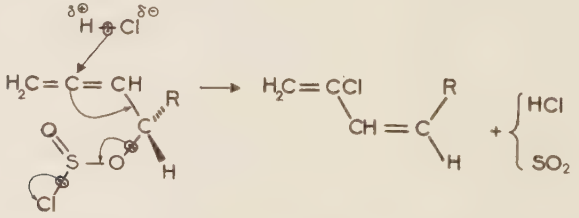
Cependant C. PRÉVOST et M. ANDRAC ont développé récemment des arguments qui tendent à montrer qu'un tel mécanisme est très peu probable, et qu'il est en désaccord avec certains résultats expérimentaux (66). Ces auteurs préfèrent envisager l'attaque du chlorosulfite par un dipôle présent dans le milieu (pushpull). Dans le cas présent, la situation pourrait être représentée de la façon suivante, le chlorosulfite présentant 2 sites d'attaque possibles par le dipôle $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$



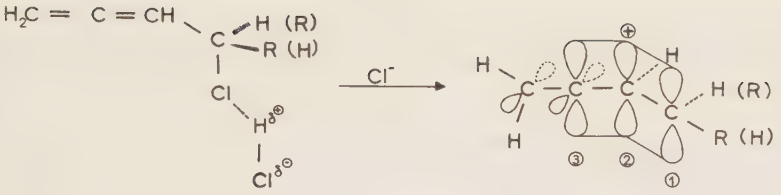
L'attaque en (1) donne le produit normal (chlorure α allénique)



L'attaque en (3) conduit au produit de transposition (chloro-2 diène-1,3)



Le chloro-2 diène-1,3 peut résulter également d'une transposition ultérieure du chlorure α allénique par un processus du type S_N1, l'ionisation préalable du chlorure allénique en cation stabilisé par conjugaison étant favorisée par la présence des dipôles $^{\delta\oplus}H - CL^{\delta\ominus}$ qui, s'accumulent dans le milieu au fur et à mesure que la réaction progresse.



Ce cation attaque le dipôle H Cl ou les ions $Cl^{\ominus}$ (ou est attaqué par eux). L'attaque en (1) redonne le substrat, l'attaque en (3) le produit transposé $CH_2 = C(Cl) - CH = CH - R$.

Remarque.

On notera à ce propos, que la répartition des produits (chlorure allénique : chlorodiène) est *la même* que l'alcool allénique secondaire soit traité par H Cl ou par $SOCl_2$ (voir § suivant)

b) L'action de l'acide chlorhydrique concentré et en excès, à température ambiante, conduit avec des rendements presque quantitatifs, au mélange précédent, les proportions des constituants étant sensiblement les mêmes.

c) Dans le cas où l'acide chlorhydrique concentré est utilisé en quantité stoechiométrique, on note un résultat intéressant sur le plan pratique : la quantité de choro-2 diène-1,3 qui souille le chlorure allénique n'est que 4 à 6 %. Le chlorure allénique peut être aisément purifié par distillation.

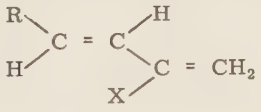
d) Le traitement par l'acide bromhydrique à 48 % utilisé, soit en quantité théorique soit en excès, conduit à un mélange de bromure allénique et de bromo-2 diène-1,3 dans les proportions suivantes :

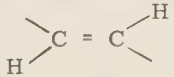
40 à 45 % de $R - CHBr - CH = C = CH_2$

60 à 55 % de $R - CH = CH - C(Br) = CH_2$

Le taux de conversion alcool ⟶ monobromures atteint 85 à 90 %.

Les halogéno-2 diènes-1,3 obtenus à côtés des halogénures alléniques ont la configuration *trans* .



Leurs spectres infrarouges présentent une bande très intense à 940 - 960 cm^{-1} donnée comme caractéristique du groupement 

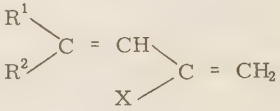
Les proportions respectives des divers produits ont été déterminées par chromatographie en phase vapeur sur colonne Carbowax 20 M déposée sur chromosorb P. (On constate que la même phase stationnaire sur du sterchamol provoque une isomérisation totale des halogénures alléniques en diéniques conjugués).

Les résultats fournis par la chromatographie en phase vapeur ont été confirmés par l'étude des mélanges en résonance magnétique nucléaire.

Conclusion :

Les alcools α alléniques secondaires R - CHOH - CH = C = CH_2 traités par le tribromure ou le pentachlorure de phosphore conduisent avec de bons rendements aux dérivés halogénés correspondants R - CHX - CH = C = CH_2 (avec X = Br, Cl). Ce sont les premiers exemples de dérivés alléniques α halogénés secondaires. Dans les mêmes conditions, les alcools tertiaires

donnent des halogéno-2 diènes-1,3

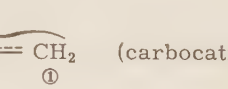


D'autre part, les alcools secondaires R - CHOH - CH = C = CH_2 traités soit par le chlorure de thionyle, soit par les hydracides HBr ou HCl, conduisent dans tous les cas au mélange des composés halogénés α alléniques et diéniques-1,3.

B - SOLVOLYSE DES DERIVES ALLENIQUES.

Les dérivés alléniques R - $\underset{\displaystyle L}{\overset{|}{CH}}$ - CH = C = CH_2 (où L symbolise un groupement libérable sous certaines influences) ne devraient pas manquer de présenter un comportement analogue à celui de composés allyliques secondaires R - $\underset{\displaystyle L}{\overset{|}{CH}}$ - CH = CH_2 dont on sait qu'ils peuvent subir, lorsqu'on les soumet à des réactions d'échange, des transformations s'accompagnant de la migration d'une double liaison, le phénomène constituant ce qu'il est convenu d'appeler une transposition allylique.

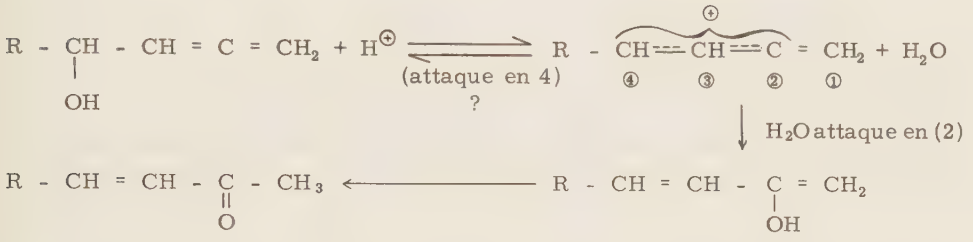
De nombreuses études ont montré qu'en milieu acide dans le cas des alcools R - $\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH}}$ - CH = CH_2, en présence d'acides de Lewis, de dipôles ou plus généralement en milieu très ionisant dans le cas des substrats allyliques halogénés R - $\underset{\displaystyle X}{\overset{|}{CH}}$ - CH = CH_2 (avec X = Cl, Br, I), la réaction cinétiquement déterminante est la formation d'un carbocation stabilisé par conjugaison et possédant 2 sites électrophiles, les sites (1) et (3).



(carbocation mésomère de l'école de C. PRÉVOST).

Ce carbocation attaque ensuite les espèces nucléophiles présentes dans le milieu en donnant un mélange de produits "normaux" et de produits "transposés". Sans qu'il soit nécessaire de discuter des facteurs qui interviennent pour imposer la répartition des produits (65) on peut considérer que, dans la mesure où le carbocation est totalement libéré de ses précurseurs au moment où il réagit, cette répartition ne dépend ni de la nature du groupement libérable L, ni de l'espèce électrophile qui a provoqué l'ionisation du substrat.

Si les substrats alléniques se comportent de même, les alcools alléniques secondaires devraient, en milieu aqueux acide conduire à des énols s'équilibrant ensuite avec la cétone α,β éthylénique tautomère suivant le schéma :



Si le milieu acide aqueux contient des anions nucléophiles tels que les ions halogénures $X^{\ominus}$ ($Br^{\ominus}$ ou $Cl^{\ominus}$), on devrait observer des réactions compétitives résultant de l'attaque des diverses espèces nucléophiles présentes par le carbocation, et d'obtenir en conséquence un mélange de produits de transposition.

Par exemple, en présence d'une solution aqueuse acide d'un halogénure de potassium, deux sortes de produits devraient se former :

une cétone α,β éthylénique R - CH = CH - CO - CH_3 (réaction du carbocation sur H_2O)

un halogéno-2 diène-1,3 R - CH = CH - C(X) = CH_2 (réaction du carbocation avec $X^{\ominus}$)

Contrairement à ce qui se passe, dans le cas des dérivés allyliques où les produits risquent d'être équilibrés par incubation prolongée dans les conditions de la réaction, les produits de transposition obtenus à partir de substrats alléniques sont formés irréversiblement.

De leur côté, les halogénures α alléniques devraient se solvolyser, en milieu fortement ionisant, par l'intermédiaire du même carbocation

$$R - \overset{\oplus}{\overbrace{CH{=}{=}CH{=}{=}C}} = CH_2 \ ;$$

Si le carbocation commun aux divers substrats R - CH(L) - CH = C = CH_2 est totalement libéré de ses précurseurs au moment où il réagit, la répartition des produits obtenus lorsque plusieurs nucléophiles différents se trouvent dans le milieu réactionnel devrait être indépendante de la nature du groupement libérable L.

Pour vérifier ces hypothèses, deux séries d'expériences ont été réalisées :

L'isomérisation des alcools alléniques secondaires

$$R - CHOH - CH = C = CH_2$$

en présence d'acide phosphorique $H_3 PO_4$.

Le traitement des alcools et des bromures correspondants par H_3PO_4 en présence de KBr dissous d'une part, des alcools et des chlorures correspondants par $H_3 PO_4$ en présence de K Cl dissous d'autre part.

1/ Isomérisation des alcools α alléniques.

Les alcools secondaires R - CHOH - CH = C = CH_2 traités par l'acide phosphorique à 20 % selon le mode opératoire décrit ci-dessous donnent des cétones α, β éthyléniques conjuguées R - CH = CH - CO - CH_3.

Ce résultat confirme l'observation faite par GUTMANN et ses collaborateurs (34) qui ont montré que le méthyl-4 hexadiène-1,2 ol-4

$$C_2H_5 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH) - CH = C = CH_2$$

s'isomérisait en méthyl-4 hexène-3 one-2

$$C_2H_5 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - \underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle ||}{C}} - CH_3$$

sous l'action du bisulfite de soude en solution aqueuse.

Mode opératoire :

Dans un réacteur de 500 cm^3 équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux, on agite vigoureusement 0,1 mole d'alcool α allénique secondaire et 200 cm^3 d'une solution aqueuse à 20 % d'acide orthophosphorique.

La température est maintenue pendant 1 heure à 80°C. La cétone éthylénique formée R - CH = CH - CO - CH_3 est entrainée à la vapeur d'eau, décantée et séchée sur chlorure de calcium pilé, puis distillée sous pression réduite.

La chromatographie en phase vapeur montre que le produit est un mélange d'isomère cis (6 à 7 %) et d'isomère trans qu'une distillation sur colonne à haute efficacité permet d'isoler.

Les cétones suivantes ont été obtenues :

a) *La trans-hexène-3 one-2* : C_2H_5 - CH = CH - CO - CH_3 (obtenue à partir de l'hexadiène-1,2 ol-4)

Rendement : 75 % ; $Eb_{38\ mm}$: 59,5°C ; n_D^{21} : 1,4409 ; d_4^{21} : 0,8508

DNPH : F 161°C.

Spectre I.R.: 1681 cm^{-1} : ν(C = O) conjugué ; 1626 cm^{-1} : ν(>C = C<) 975 cm^{-1} : γ(-CH = CH -) trans.

Spectre U.V. : λ_{max} = 222 mμ

b) *La trans heptène-3 one-2* $n\text{-}C_3H_7 - CH = CH - CO - CH_3$ (provenant de l'isomérisation de l'heptadiène-1,2 ol-4)

Rendement = 80 % ; $Eb_{22\ mm}$: 64°C ; n_D^{20} : 1,4445 ; d_4^{20} : 0,8474 ; DNPH F = 123°C.

Spectre I.R : 1667 cm^{-1} ν(>C = O) conjugué ; 1626 cm^{-1} : ν(>C = C<) ; 978 cm^{-1} : γ(CH = CH-) trans ;

Spectre U.V. : λ_{max} = 222 mμ

Littérature (67) : $Eb_{50\ mm}$: 85,2°C ; n_D^{20} : 1,4443 ; DNPH F : 127°C ; Spectre I.R. : 1666 - 1626 - 981 cm^{-1}.

c) *La trans méthyl-5 hexène-3 one-2* : $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH = CH - CO - CH_3$ (par isomérisation du méthyl-5 hexadiène-1,2 ol-4)

Rendement : 80 % ; $Eb_{22\ mm}$: 61°C ; n_D^{24} : 1,439 ; d_4^{24} : 0,8432 DNPH F = 166 - 167°C.

Spectre I.R. : 1675 cm^{-1} : ν(C = O) conjugué ; 1629 cm^{-1} : ν(>C = C<) 982 cm^{-1} : γ(-CH = CH -) trans.

Spectre U.V. : λ_{max} = 221 mμ

Littérature (67) : $Eb_{50\ mm}$: 77°5C) ; n_D^{20} : 1,4440 ; DNPH F : 170,5°C Spectre I.R. : 1661 - 1626 - 982 cm^{-1}.

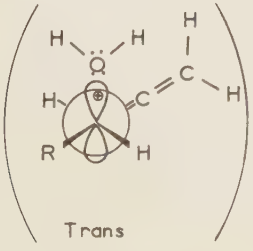
L'examen des spectres infrarouges et ultraviolets permet de conclure que les cétones précédentes sont conjuguées et ont une configuration trans.

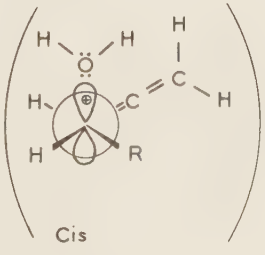
Dans les trois cas examinés, le spectre infrarouge présente une bande intense entre 975 cm^{-1} - 982 cm^{-1}, donnée comme caractéristique des cétones trans (67).

On n'observe pas la bande attribuable aux cétones éthyléniques cis que l'on trouve habituellement entre 718 - 742 cm^{-1} (67).

L'absorption dans l'ultraviolet présente un maximum très accusé à 221 - 222 mμ, ce qui confirme la conjugaison.

On peut se demander si la répartition observée (nette prédominance de la forme trans) résulte d'un contrôle cinétique, la cétone trans qui provient d'un état de transition moins encombré devant se former plus rapidement que la cétone cis,





ou si elle est le reflet d'une équilibration ultérieure par incubation en milieu acide, la répartition des produits étant alors contrôlée par leurs stabilités relatives. On sait, en effet, que les cétones α,β éthyléniques cis s'isomérisent en milieu acide en cétones trans lorsque celles-ci sont thermodynamiquement plus stables (c'est le cas en série acyclique).

Dans le but de vérifier ce point, nous avons préparé une cétone éthylénique cis C_2H_5 - CO - CH = CH - CH_3 par hydrogénation catalytique de la cétone acétylénique conjuguée correspondante en présence de Pd/CO_3Ca et en milieu pyridinique suivant la méthode décrite par ARNAUD (67). Le produit obtenu, testé par chromatographie en phase vapeur, est un mélange des deux formes cis et trans.

Ce mélange a été traité par H_3PO_4 à 20 % dans les conditions définies précédemment, et le produit recueilli a été analysé par chromatographie en phase vapeur. On note la disparition du pic correspondant à la forme cis et l'accroissement du pic attribué à la forme trans.

On peut en conclure que la répartition observée pour les produits, lors de l'isomérisation des alcools alléniques secondaires en cétones éthyléniques conjuguées, ne reflète pas leurs vitesses relatives de formation, mais représente vraisemblablement la composition de l'équilibre thermodynamique .

2/ Traitement des dérivés alléniques R - $\underset{\underset{L}{|}}{CH}$ - CH = C = CH_2 par PO_4H_3 + (KBr ou KCl) en solution aqueuse.

Les alcools, bromures et chlorures α alléniques secondaires ont été traités de la manière suivante :

Dans un réacteur de 500 cm^3, on agite vigoureusement 200 cm^3 d'une solution aqueuse à 20 % d'acide orthophosphorique contenant soit 220 g de bromure de potassium soit 120 g de chlorure de potassium, et 0,1 mole de substrat allénique. La température est maintenue à 80°C pendant 1 heure. Après entrainement à la vapeur d'eau, les produits sont séparés de la couche aqueuse par décantation et séchés sur chlorure de calcium pilé.

L'analyse chromatographique des mélanges bruts sur une colonne de 3 m de longueur remplie de CARBOWAX 20 M déposé sur Chromosorb P (10 %) met en évidence les faits suivants :

- Il se forme toujours, quel que soit le substrat, deux types de produits résultant de l'attaque des deux nucléophiles présents dans le milieu :

$$H_2O \quad \text{et} \quad X^{\ominus} \ (Br^{\ominus} \text{ ou } Cl^{\ominus})$$

a) Les halogéno-2 diènes-1,3 cis et trans :

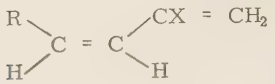
b) La cétone α,β éthylénique trans R - CH = CH - CO - CH_3 (on note que l'isomère cis est systématiquement absent).

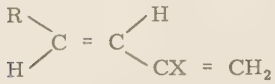
Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux suivants :

Solvolyse des substrats alléniques R - CH(L) - CH = C = CH_2 (Tableaux I, II, III)

	Produits traités	H_3PO_4 à 20 % + K Br			Rapport des pourcentages trans/cis (2:1)		H_3PO_4 à 20 % + K Cl		
		1	2	3			1	2	3
(I)	Alcool	14,77	74,03	11,19	5,01	5,93	10,82	64,26	24,90
C_2H_5	Bromure	14,14	75,34	10,51	5,33		-----	-----	-----
	Chlorure	-----	-----	-----		5,04	12,81	64,59	22,60
(II)	Alcool	19,59	66,12	14,29	3,37	4,18	14,49	60,65	24,84
n-C_3H_7	Bromure	19,94	68,89	11,16	3,45		-----	-----	-----
	Chlorure	-----	-----	-----		3,62	16,15	58,56	25,29
(III)	Alcool	4,62	84,40	10,98	18,3	24,9	3,22	80,26	16,50
i-C_3H_7	Bromure	6,51	85,17	8,31	13,1		-----	-----	-----
	Chlorure	-----	-----	-----		34,9	2,30	80,33	17,37

Ils expriment les pourcentages des différents constituants numérotés :

(1)  (cis)

(2)  (trans)

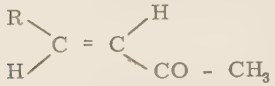
(3)  (trans)

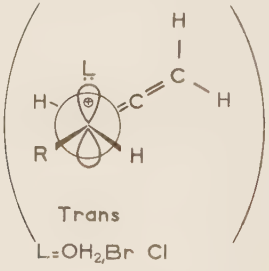
Tableau IV

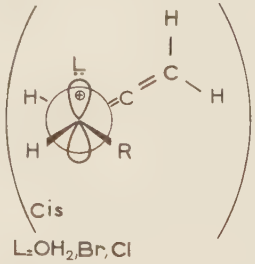
	A		B	
	Pourcentages totaux en bromures cis et trans obtenus à partir de :		Pourcentages totaux en chlorures cis et trans obtenus à partir de :	
	Alcool	Bromure	Alcool	Chlorure
C_2H_5	88,80	89,48	75,08	77,40
n-C_3H_7	85,71	88,83	75,14	74,71
i-C_3H_7	89,02	91,68	83,46	82,63

L'examen de ces résultats appelle quelques commentaires.

a) Pour un substrat déterminé, le pourcentage de cétone formée est plus grand en milieu H_2O, $Cl^{\ominus}$ qu'en milieu H_2O, $Br^{\ominus}$, résultat normal puisque le pouvoir nucléophile des ions $Br^{\ominus}$ est supérieur à celui des ions $Cl^{\ominus}$.

b) Dans le cas des halogéno-2 diènes-1,3 la répartition observée pour les deux isomères cis et trans résulte vraisemblablement d'un contrôle cinétique. En admettant que les états de transition soient convenablement représentés par





les intéractions stériques entre les groupement R et $\geq C = CH_2$, qui défavorisent l'état de transition cis, sont de plus en plus importantes si l'encombrement du groupe R croît, et le rapport

$\frac{\%\ \text{halogénure trans}}{\%\ \text{halogénure cis}}$ devrait augmenter lorsque les exigences stériques de R croissent.

C'est ce qui ressort de la comparaison des valeurs portées dans les tableaux I et III, qui correspondent aux cas extrêmes où R = C_2H_5 et i-C_3H_7.

Dans le cas des alcools par exemple

C_2H_5 - CHOH - CH = C = CH_2 (I) $\xrightarrow[Br^\ominus]{H^\oplus,\ H_2O}$ $\frac{\%\text{ bromure trans}}{\%\text{ bromure cis}}$ 5,01

i C_3H_7 - CHOH - CH = C = CH_2 (III) $\xrightarrow[Br^\ominus]{H^\oplus,\ H_2O}$ $\frac{\%\text{ bromure trans}}{\%\text{ bromure cis}}$ 18,3

(I) $\xrightarrow[Cl^\ominus]{H^\oplus,\ H_2O}$ $\frac{\%\text{ chlorure trans}}{\%\text{ chlorure cis}}$ 5,93

(III) $\xrightarrow[Cl^\ominus]{H^\oplus,\ H_2O}$ $\frac{\%\text{ chlorure trans}}{\%\text{ chlorure cis}}$ 25

On devrait également observer que, dans une série déterminée, la valeur du rapport $\frac{\%\text{ halogénure trans}}{\%\text{ halogénure cis}}$ est à peu près indépendante de la nature du groupement libérable (comparer les chiffres ↷ à l'intérieur des tableaux I, II et III). L'accord n'est pas parfait, mais il y a une certaine concordance.

c) L'accord est manifestement meilleur si on considère la somme des pourcentages d'halogénures cis et trans obtenus pour chaque substrat traité (tableau IV). Les quantités globales de bromo-2 diènes-1,3 (colonnes A) et de chloro-2 diènes-1,3 (colonnes B) sont à peu près constantes, quelle que soit la nature du groupement libérable.

Conclusion.

Les résultats expérimentaux confirment l'hypothèse faite au début de cette étude. En milieu très ionisant, les substrats alléniques secondaires

R - CH(L) - CH = C = CH_2 (où L = OH_2, Br, Cl)

réagissent par l'intermédiaire d'un carbocation commun stabilisé par conjugaison

$$R - \overset{\oplus}{\overbrace{CH = CH = C}} = CH_2$$

totalement libéré de ses précurseurs au moment où il réagit.

CHAPITRE IV

LES CÉTONES α ALLÉNIQUES ET LES RÉACTIONS DE DIELS-ALDER

Alors que les réactions de cycloadditions-1,2 d'allènes activés ont été largement développées (6), (68), (69), (70), (71) on ne connait que peu d'exemples de synthèses diéniques basées sur l'utilisation de dérivés alléniques comme diénophiles. La littérature mentionne les travaux suivants :

• E. R. H. JONES, G. H. MANSFIELD et M. C. WHITING. (72) ont étudié la condensation de l'acide butadiène-2,3 oïque $H_2C = C = CH - COOH$ avec le cyclopentadiène, réaction qui donne l'acide méthylène-3 bicyclo(2,2,1)

heptène-5 carboxylique-2 dont la structure prédominante est endo.

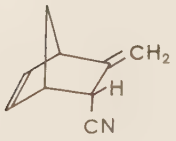
• W. C. AGOSTA, a montré que le diacide allénique

$$HOOC - CH = C = CH - COOH$$

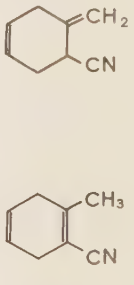
s'additionnait stéréospécifiquement sur le même diène. Ce résultat lui a d'ailleurs permis d'établir la configuration absolue du diacide partiellement dédoublé (7).

• P. KURTZ, H. GOLD et H. DISSELNKOTTER (73) ont étudié la réactivité du nitrile allénique $H_2C = C = CH - CN$ d'un point de vue général et plus particulièrement vis à vis du cyclopentadiène (A) du butadiène-1,3 (B) et de certains dérivés furanniques (C).

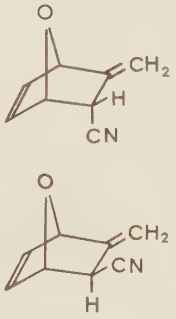
Les résultats enregistrés par ces auteurs confirment les précédents : les composés obtenus ont les structures attendues



Ⓐ



Ⓑ



©

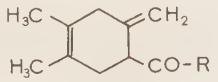
Les cétones alléniques conjuguées R - CO - CH = C = CH_2 devraient manifester vis à vis des dièn-es conjugués une réactivité analogue à celle des acides carboxyliques α alléniques ou du cyano-1 allène.

Elles présentent en effet la même particularité : l'enchaînement allénique est en α d'un groupement activant, le groupement $\rangle C = O$.

Dans le but de vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons opposé deux types de dièn-es aux cétones alléniques : un dièn-e symétrique à chaine ouverte, le diméthyl-2,3 butadièn-e-1,3, deux dièn-es cycliques, le furanne et le cyclopentadièn-e.

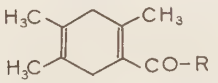
a) Avec le diméthyl-2,3 butadièn-e-1,3 on enregistre des résultats tout à fait comparables à ceux observés par P. KURTZ dans le cas du cyano-1 allène. En effet deux types de composés se forment dans cette réaction :

- un dérivé du méthylène cyclohexène



(I)

- un dérivé du cyclohexadièn-e

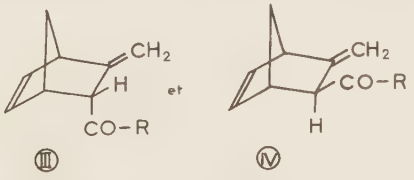


(II)

Si l'étude des spectres infrarouges permet de conclure que dans les trois cas examinés (R = C_2H_5, nC_3H_7, iC_3H_7) les composés (I) et (II) se forment toujours, dans un cas seulement (R = C_2H_5) le dérivé (II) a pu être isolé à l'état pur.

Par contre, le produit (I) est toujours obtenu très pur.

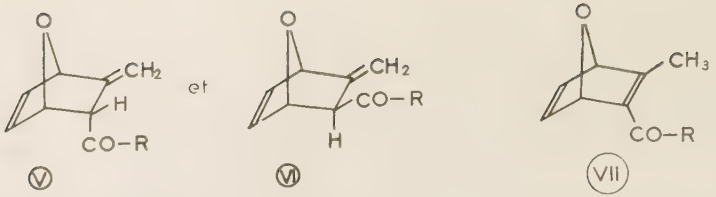
b) La condensation avec le cyclopentadièn-e conduit à des composés de la série des acyl-2 méthylène-3 bicyclo (2,2,1) heptène-5



(III) et (IV)

(Les formes endo (III) et exo (IV) n'ont pas été séparées).

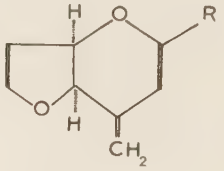
c) Avec le furanne on obtient un mélange des dérivés (V) et (VI) et d'un produit auquel nous avions attribué la structure (VII) dans une note préliminaire (74).



(V) (VI) (VII)

L'étude des spectres de RMN rend cette structure inacceptable : on n'observe pas, dans ces spectres, de signal attribuable à un groupement méthyle en position allylique. En outre, les spectres ultraviolets ne présentent pas la bande d'absorption correspondant à la transition $n \longrightarrow \pi^*$ du groupement carbonyle.

Comme nous le préciserons plus loin, les résultats obtenus par application des méthodes chimiques de dégradation permettent de proposer pour ce produit la structure (VIII)



(VIII)

I - CAS DU DIMETHYL-2,3 BUTADIENE-1,3.

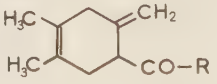
Mode opératoire :

Dans un tube de verre pyrex, on introduit un mélange constitué de 0,2 mole de cétone α allénique et de 0,4 mole de diméthyl-2,3 butadiène-1,3.

Le tube est scellé et placé dans un réacteur dont la température est maintenue à 110 - 120°C pendant 4 heures.

La réaction terminée, le produit est distillé sous pression réduite.

Les composés suivants ont été ainsi obtenus :



R	Rdt %	E °C/mm	n_D	d_4	RM_D exp	RM_D calc
C_2H_5	83	41,5 (0,1mm)	1,4894 (19°C)	0,9348 (19°C)	54,90	54,49
n-C_3H_7	80	46 (0,1mm)	1,4831 (21°C)	0,9198 (21°C)	59,83	59,11
i-C_3H_7	85	43 (0,1 mm)	1,4833 20°C	0,9207 (20°C)	59,58	59,11

La structure des composés isolés a été déterminée de la manière suivante :

a) Les résultats de l'analyse centésimale sont en bon accord avec la formule brute R - $C_{10}H_{13}O$ (où R = C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7)

b) L'analyse des spectres infrarouges, dont les principales bandes sont notées dans le tableau ci-dessous

R	$\nu(=CH_2)$	$\nu(C=O)$	$\nu(C=C)$	$\tau(=CH_2)$
C_2H_5	3076	1715	1670 1650	896
n-C_3H_7	3080	1715	1650	895
i-C_3H_7	3080	1712	1669 1645	890

fait ressortir :

- une bande fine, faible, centrée vers 3075 - 3080 cm^{-1} caractéristique de la vibration ν(C - H) du groupement (= CH_2).

- une bande très intense vers 1715 cm^{-1} attribuable à la vibration $\nu(\rangle C = O)$ d'un groupement carbonyle.

- à 1650 cm^{-1} une bande assez forte accompagnée d'une bande très faible vers 1670 cm^{-1}.

La première est due vraisemblablement à la vibration $\nu\left(\rangle C = C\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right)$ que l'on retrouve dans le méthylène cyclohexane (1651 cm^{-1}) (59), la deuxième provenant de la vibration de la liaison $\begin{matrix}\rangle C = C\langle\\CH_3 \quad CH_3\end{matrix}$, vibration située vers 1670 - 1680 cm^{-1} pour les cyclohexènes disubstitués en 1,2 par des groupements alcoyles.

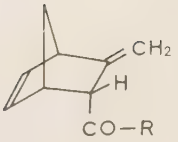
- Enfin une bande intense vers 890 - 895 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation hors du plan des liaisons (= C - H) du méthylène exocyclique.

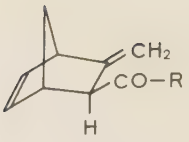
c) Les spectres ultraviolets font apparaître deux maxima d'absorption, l'un vers 207 - 208 mμ relatif à une transition ($\pi \longrightarrow \pi^*$) l'autre vers 275 mμ, caractéristique de la transition ($n \longrightarrow \pi^*$) d'un groupement carbonyle isolé .

II - CAS DU CYCLOPENTADIENE.

La technique utilisée est semblable à celle décrite pour le diméthyl-2,3 butadiène-1,3.

La réactivité de la cétone allénique vis à vis du cyclopentadiène est telle que la réaction démarre à température ambiante ; le milieu réactionnel s'échauffe jusqu'à 50°C environ, puis la température décroît. On peut alors considérer que la réaction est terminée. La distillation sous pression réduite permet d'isoler les composés suivants, acyl-2 méthylène-3 bicyclo (2,2,1) heptènes-5 :



et


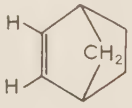
R	Rdt %	E °C/mm	n_D	d_4	RM_D calc	RM_D exp
C_2H_5	95	50/0,8	1,5018 (19°C)	0,9956 (19°C)	47,07	48,01
n-C_3H_7	95	60/0,9	1,4959 (21°C)	0,9769 (21°C)	52,29	52,45
i-C_3H_7	94	54/0,7	1,4933 (21°C)	0,9707 (21°C)	52,29	52,71

la structure attribuée à ces composés est confirmée

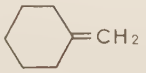
a) Par analyse centésimale. Les résultats des analyses des divers échantillons testés sont convenables.

b) Par l'étude des spectres infrarouges dont les bandes principales sont groupées dans le tableau I.

Les bandes correspondant aux vibrations ν(C = C) de et ν(C = C) de (>C = CH_2) ont été attribuées en tenant compte du fait que la vibration ν(C = C) intracyclique apparaît à 1570 cm^{-1} pour les composés du type (80 (81) :



tandis que la vibration de la double liaison d'un méthylène exocyclique



apparait vers 1650 cm^{-1} pour un cycle hexagonal (79).

c) Par la position des maxima que présentent les spectres UV : l'un vers 208 mμ (ε ≃ 7000) (liaison éthylénique isolée) l'autre vers 290 mμ (ε ≃ 50) attribuable à la bande R du groupement carbonyle isolé.

d) Par l'analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire.

Les glissements chimiques des divers types de protons sont rassemblés dans le tableau II.

L'attribuation des divers signaux repose sur la comparaison avec les spectres de RMN des norbornènes substitués qui ont récemment fait l'objet d'études approfondies (75) (76) (77).

Certaines ambiguïtés ont été levées par un examen parallèle d'autres types de spectres RMN :

- Spectres des produits d'addition avec le furanne (les signaux des protons du -CH - du pont peuvent ainsi être situés avec certitude) (tableau VI)

- Spectres des produits d'addition résultant de l'action d'une cétone allénique deutériée R - CO - CH = C = CH D (on peut ainsi déterminer la position du signal des protons du méthylène exocyclique). (tableau III).

- Spectres des alcools obtenus par réduction des acyl-2 méthylène-3 bicyclo (2,2,1) heptènes-5 au moyen de $LiAlH_4$. (Le proton 2 est beaucoup moins démasqué dans ces alcools que dans les dérivés carbonylés correspondants où il se trouve en α du groupement ($\rangle C = O$) (Tableau IV).

Tableau I

R	$\nu(=CH_2)$	$\nu(-CH_3)$ $\nu(-CH_2-)$	$\nu(C=O)$	$\nu(C=C)$ de $(>C=CH_2)$ (a) (b)	$\nu(C=C)$ de $-CH=CH-$ (a) (b)	$\tau(=CH_2)$	$\gamma(-CH=CH-)$ cis
C_2H_5	3060 (m)	2990 (F) 2940 (F) 2860 (m)	1710 (FF)	1650 (m)	1565 (f)	880 (F) 900 (m)	740 (F)
$n\text{-}C_3H_7$	3060 (m)	2960 (F) 2930 (F) 2870 (m)	1708 (FF) 1718 (eF)	1655 (m)	1565 (f)	880 (F)	735 (F)
$i\text{-}C_3H_7$	3060 (m)	2970 (F) 2930 (F) 2860 (m)	1708 (FF) 1718 (eF)	1650 (m)	1565 (f)	880 (F) 900 (em)	735 (F)

Littérature : (a) (79)
(b) : (80)
(c) : (81)

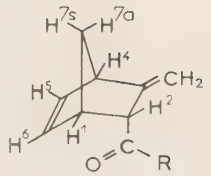


Tableau II

	CH_3(dans C_2H_5)	CH_2(dans C_2H_5)		7a et 7s	1 et 4	2	H (dans = CH_2)	5 et 6
R = - CH_2CH_3	2 triplets d'inégale intensité 55 (9,18) *endo* 60 (9,0) *exo*	quadruplet perturbé 144(7,60)		quadruplet 91 (8,48)	multiplet 189 - 190 (6,84)	quadruplet 202 (6,63) *endo* (B)	Deux doublets 285 (5,95) 301 (4,98) (A)	Deux triplets d'inégale intensité 360 (4,0) *endo* 365 (3,92) *exo*
R = -CH(CH_3)(CH_3)	CH_3 (dans -CH(CH_3)(CH_3))	-CH< (méthine)		7a et 7s	1 et 4	2	H (dans = CH_2)	5 et 6
	Doublet 58 (9,04) 65 (8,92)	multiplet 165 (7,25)		Signal complexe d'où émerge un quadruplet 91 (8,48)	massif complexe 188 (6,87)	quadruplet 210 (6,5) *endo* (C)	Deux doublets ($J \simeq 1,9$ cps) 281 (5,32) 298 (5,03	Deux triplets d'inégale intensité 358 (4,02) *endo* 365 (3,92) *exo*
	CH_3(dans n-C_3H_7)	CH_2(en α de CH_3)	CH_2(en α de C=O)	7a et 7s	1 et 4	2	H (dans = CH_2)	5 et 6
R = -CH_2CH_2-CH_3	Triplet perturbé 51 (9,15)	massif complexe noyé sous le triplet 7a, 7s	Triplet perturbé 138(7,70)	Triplet 92 (8,47)	Sextet 190 (6,84)	quadruplet 202 (6,63) *endo* (D)	2 doublets 285 (5,25) 301 (4,98)	Deux triplets d'inégale intensité 359 (4,01) *endo* 365 (3,92) *exo*

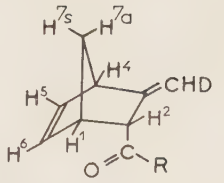


Tableau III

	CH_3(dans C_2H_5)	CH_2(dans C_2H_5)	7a et 7s	1 et 4	2	D(dans = CHD)	5 et 6
R = - C_2H_5	2 triplets d'inégale intensité 55 (9,18) *endo* 61 (8,98) *exo*	quadruplet perturbé 147 (7,55)	quadruplet 92 (8,47)	multiplet 193 (6,79)	multiplet mal résolu centré à 205 (6,58) *endo* (E)	2 doublets 289 (5,19) 305 (4,92) (F)	Deux triplets d'inégale intensité 365 (3,92) *endo* 370 (3,83) *exo*

(A) L'intensité intégrée est diminuée de moitié dans le produit résultant de l'addition de C_2H_5 - CO - CH = C = CHD au cyclopentadiène.

(B) D'après le rapport des intensités intégrées Proton 2 : Protons 5 et 6, on trouve que les formes endo et exo sont dans le rapport endo : exo ≃ 65 : 45

(C) D'après le rapport des intensités intégrées Proton 2 : Protons 5 et 6, on trouve que le rapport endo : exo ≃ 85 : 15

(D) D'après le rapport des intensités intégrées Proton 2 : Protons 5 et 6, on trouve que le rapport endo : exo ≃ 90 : 10

(E) D'après le rapport des intensités intégrées Proton 2 : Protons 5 et 6, on trouve endo : exo ≃ 80 : 20

(F) Le rapport des intensités H (dans = CHD) : Protons 5 et 6 ≃ 1 : 2.

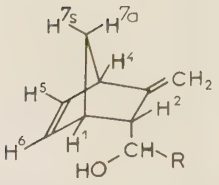


Tableau IV

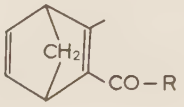
	CH (dans i-C_3H_7)	-CH< (méthine	H de OH	7a et 7s	1 et 4	2	H dans(=CH_2)	5 et 6
R = - CH(CH_3)(CH_3)	2 doublets (J ≃ 2 cps) 53 (9,12) 60 (9,0)	multiplet centré vers 100 - 105 (8,3)	136 (7,74)	sextet 90 (8,50)	multiplet 187 (6,88)	octet 160 (7,34) *endo*	2 doublets 282 (5,3) 300 (5,0)	octet 367 (3,89)

Les glissements, mesurés par rapport au T. M. S. à 60 Mc, sont donnés en c. p. s.
Les valeurs ( ) sont les glissements en unités τ(p. p. m.).

A partir du rapport des intensités intégrées de signaux convenablement choisis (en général proton 2 de l'isomère *endo*, protons vinyliques 5 et 6). nous avons pu déterminer *approximativement* les proportions relatives d'isomères endo et exo (voir tableau), résultat que la chromatographie en phase gazeuse n'avait pas permis d'obtenir.

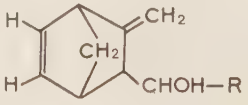
e) Ces composés ne donnent pas de dérivés cristallisés avec la dinitro-2,4 phényl hydrazine et la tosylhydrazine.

(Ce fait a d'ailleurs été signalé par E. R. H. JONES et WHITING (78) à propos des dérivés



obtenus par action des cétones α acétyléniques R - CO - C ≡ C - sur le cyclopentadiène)

Ils peuvent cependant être réduits en alcools par action de l'aluminohydrure de lithium au sein de l'étheroxyde d'éthyle à -40°C. Ce résultat apporte la preuve qu'il s'agit bien de dérivés carbonylés. Les trois alcools suivants ont été obtenus :



R = C_2H_5 : $Eb_{0,2\ mm}$: 50°C ; n_D^{21} : 1,5088 ; d_4^{21} : 0,9900

RM_D calc = 49,18 RM_D exp = 49,47

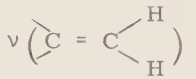
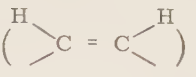
Spectre IR : ν(OH) : 3 400 cm^{-1} ν(= CH_2) : 3086 cm^{-1}

ν (>C = C(H)(H)) : 1663 cm^{-1} ν (H–C = C(H)–) : 1577 cm^{-1}

R = n-C_3H_7 : $Eb_{0,2\ mm}$: 59°C n_D^{25} : 1,500 ; d_4^{25} : 0,9709

RM_D calc = 53,80 RM_D exp = 53,94

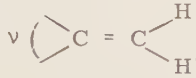
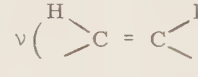
Spectre IR : ν(OH) : 3400 cm^{-1} ν(= CH_2) : 3085 cm^{-1}

ν() : 1661 cm^{-1} ν() : 1570 cm^{-1}

R = i-C_3H_7 : $Eb_{0,2\ mm}$: 52°C n_D^{25} : 1,5021 d_4^{21} : 0,9640

RM_D calc = 53,80 RM_D exp = 53,78

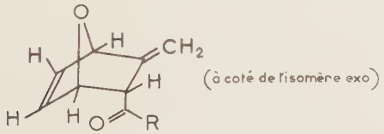
Spectre IR : ν(OH) : 3450 cm^{-1} ν(=CH_2) : 3086 cm^{-1}

ν() : 1656 cm^{-1} ν() : 1567 cm^{-1}.

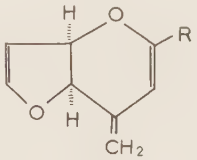
III - CAS DU FURANNE

Le mode opératoire est identique à celui utilisé dans le cas du diméthyl-2,3 butadiène-1,3 (température 80-90°C, temps de chauffage 4 heures) .

La distillation sur colonne à bande tournante permet de séparer deux types de composés auxquels les structures (I) et (II) ont été attribuées.



①



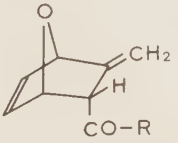
②

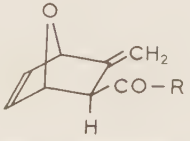
A - Etude des composés (I).

Trois acyl-2 methylène-3 époxy-1,4 cyclohexènes-5 ont été isolés

(R = -C_2H_5, i-C_3H_7, n-C_3H_7)

dont les constantes physiques sont rassemblées dans le tableau suivant :





R	Rdt %	E °C/mm	n_D	d_4	RM_D exp	RM_D calc
C_2H_5	64	72 (1 mm)	1,5035 (21°C)	1,0770 (21°C)	45,11	44,70
n-C_3H_7	61	78 (0,8 mm)	1,4959 (23°C)	1,0530 (23°C)	49,39	49,32
i-C_3H_7	64	74 (0,8 mm)	1,4954 (20°C)	1,0528 (20°C)	49,33	49,32

Tableau V

Spectres infrarouges des composés (I).

R	$\nu(=CH_2)$	$\nu(-CH_3)$ $\nu(-CH_2-)$	$\nu(C=O)$	$\nu(C=C)$ de $(\succ C=CH_2)$ (a) (b)	$\nu(C=C)$ de $(-CH=CH-)$ (a) (b)	$\nu_{as}(C-O-C)$	$\tau(=CH_2)$	$\gamma(-CH=CH-)$ cis
C_2H_5	3080 (m)	2980 (F) 2940 (F) 2880 (F)	1700 (F) 1718 (eF)	1660 (m)	1560 (f)	1150 ?	890 (F) 900 (FF)	730 (m)
$n\text{-}C_3H_7$		2980 (F) 2930 (F) 2880 (m)	1700 (FF) 1720 (eF)	1660 (m)	1560 (m)	1150 ?	890 (F) 910 (FF)	730 (m)
$i\text{-}C_3H_7$		2970 (F) 2930 (m) 2870 (m)	1700 (FF) 1717 (eF)	1660 (m)	1560 (f)	1140 ?	895 (FF)	728 (m)

Littérature : (a) : (79) ; (b) : (80) ; (c) : (81)

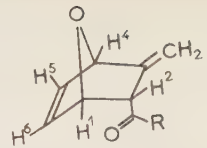
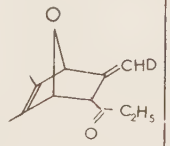


Tableau VI

	CH_3(dans C_2H_5)	CH_2(dans C_2H_5)		2 *endo*	2 *exo*	1 et 4	H dans(≡ CH_2)	5 et 6
R = $-C_2H_5$	Triplet 57 (9,05)	quadruplet 147 (7,55)		quintuplet 213 (6,45) (A)		multiplet 296 (5,06)	multiplet 305 (4,91) dont l'intensité est diminuée dans 	quadruplet mal résolu 378 (3,7)
	CH_3(dans i-C_3H_7)	CH< (méthine)		2 *endo*	2 *exo*			
R = $-CH(CH_3)_2$	2 doublets 59 (9,02) 66 (8,90) *endo* 63 (8,95) 70 (8,84) *exo*	2 sextets qui se recouvrent en partie 166 (7,24) *endo* 177 (7,05) *exo*		quintuplet (J ~ 2,2 cps) 227 (6,23) (B)	triplet (J ~ 1,6 cps) 177 (7,05) (B)	non attribué	non attribué	2 triplets *endo* (J ≃ 1,2 cps) 382 (3,62) *exo* (J ≃ 1,4 cps) 385 (3,59)
	CH_3(dans C_3H_7)	CH_2(en α de CH_3)	CH_2(en α de > C=O)	2 *endo*	2 *exo*			
R = $CH_2CH_2CH_3$	Triplet 54 (9,1)	Sextet 9((8,42)	Triplet 148 (7,53)	Quintuplet (J ≃ 2,1 cps) 220 (6,34) (C)	Triplet 175 (7,08) (C)	Doublet 301 (4,98)	Doublet perturbé (J ≃ 1,5 cps) 313 (4,78)	2 triplets superposés 385 (3,59)

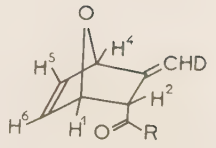


Tableau VII

	CH_3(dans C_2H_5)	CH_2(dans C_2H_5)	2 *endo*	2 *exo*	1 et 4	H(dans = CHD)	5 et 6
R = - C_2H_5	Triplet 57 (9,05)	Quadruplet 147 (7,55)	Quintuplet 214 (6,44) (D)	Triplet perturbé 167 (7,24)	singulet déformé 296 (5,06)	singulet déformé 307 (4,88)	Quadruplet mal résolu J ≃ 0,9 cps) 381 (3,64)

(A) Le rapport des intensités intégrées Proton 2 : protons 5 et 6 indique que endo : exo ≃ 65 : 35

(B) Les rapports des intensités intégrées indiquent endo : exo ≃ 60 : 40

(C) Les rapports des intensités intégrées indiquent endo : exo ≃ 62 : 38

(D) Les rapports des intensités intégrées indiquent endo : exo ≃ 75 : 25

Les glissements mesurés par rapport au TMS à 60 Mc, sont donnés en c.p.s.
Les valeurs ( ) sont les glissements en unités (p.p.m.).

Leur structure a été établie par les méthodes utilisées dans le cas des acyl-2 méthylène-3 bicyclo(2. 2. 1) heptènes-5.

a) Les résultats des analyses sont satisfaisants.

b) Les spectres infrarouges (Tableau V) présentent d'étroites analogies avec ceux des acyl-2 méthylène-3 bicyclo(2. 2. 1) heptènes-5, (voir tableau I). On observe en outre une bande centrée vers 1150 cm^{-1} attribuable à la vibration ν_{as}(C - O - C).

c) L'étude des spectres de RMN des composés (I), et d'un dérivé analogue obtenu par addition d'une cétone allénique deutériée sur le furanne, confirme la structure proposée. Les glissements chimiques des divers types de protons sont indiqués dans les tableaux VI et VII. On note un net glissement vers les champs faibles du signal des protons 1 et 4 qui sont maintenant portés par des carbones liés à l'oxygène du pont.

d) La spectroscopie dans l'ultraviolet apporte une confirmation supplémentaire. On note dans les spectres trois maxima d'absorption :

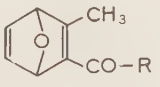
Le premier pour λ = 207 mμ ($\varepsilon \simeq 6400$) correspond à une transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ d'un système oléfinique.

Le second à λ = 266 mμ ($\varepsilon \simeq 450$) est probablement dû à la présence d'une faible quantité du composé (II). En effet, les spectres UV de (II) présentent un maximum d'absorption vers 265 mμ avec un coefficient d'absorption moléculaire de l'ordre de 13000.

Le troisième à λ = 305 - 315 mμ ($\varepsilon \simeq 100$) correspond à la transition $n \longrightarrow \pi^*$ du groupement carbonyle

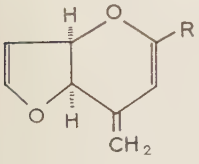
B - **Etude des composés II.**

Nous avions dans une note préliminaire (74) attribué à ces fractions la formule



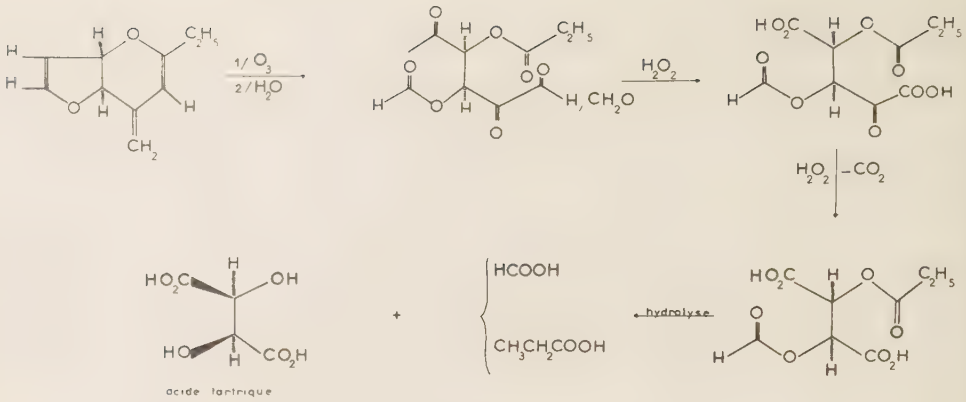
que l'examen des spectres de RMN nous oblige à rejeter.

On n'observe pas en effet de signaux attribuables à des méthyles en position allylique.

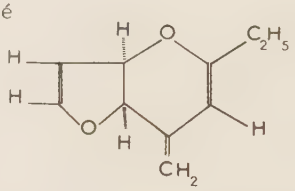


La formule adoptée définitivement résulte de l'étude des produits obtenus à la suite de la dégradation par l'ozone du composé correspondant à R = $-C_2H_5$.

Les produits de dégradation que l'on peut espérer isoler si on soumet une telle structure à une ozonation suivie d'hydrolyse en milieu oxydant (en présence d'eau oxygénée, par exemple) sont en définitive l'acide formique, l'acide propionique et l'acide tartrique.



Le produit (X) présumé



a été soumis aux traitements schématisés ci-dessous :

X (en solution dans CH_2Cl_2)

Traitement par l'ozone en très grand excès à -30°C
1/ agitation avec H_2O au reflux de CH_2Cl_2.
2/ distillation de CH_2Cl_2

Addition de H_2O_2 à 110 Vol. Une nuit de repos

Chauffage à reflux. Addition de petites quantités de CO_3K_2 jusqu'à milieu basique.

Neutralisation, puis précipitation à chaud par une solution de Cl_2Ca.

Filtration

Précipité P

1/ Lavé et séché
2/ Décomposé par la quantité théorique de H_2SO_4

SO_4Ca Solution

↓ évaporation lente

Cristaux A

Liqueur - mère L.

1/ Concentration à sec
2/ Oxydation par MnO^-_4 en milieu $H^\oplus$ (HCO_2H est détruit)

Filtration. La liqueur résiduelle est neutralisée par NaOH et concentrée

Chauffage à reflux avec

Br - - CO - CH_2 - Br

en milieu alcoolique

↓

Cristaux B

Les cristaux A s'identifient à l'acide tartrique d,l
Température de fusion : 204°C, Littérature : 204-206°C

Le spectre IR est superposable à celui d'un échantillon authentique.

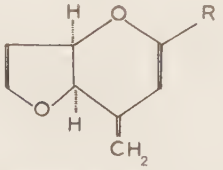
L'analyse centésimale est convenable.

Les cristaux B sont purifiés par cristallisation dans l'alcool et peuvent être identifiés au propionate de p. bromophénacyle.

Température de fusion 62°C ; Littérature : 63°C ;

Analyse { C % : 48,30 ; H % : 4,39 } Théorique { C % : 48,70 ; H % : 4,05 }

Trois composés du type (II)(*) ont été isolés à l'état pur (R = $-C_2H_5$, $-n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$). Leurs constantes physiques sont données dans le tableau suivant :



	Rdt %	E °C/mm	n_D	d_4	RM_D exp	RM_D calc
C_2H_5	16	64 (1,5 mm)	1,5283 (21°C)	1,0600 (21°C)	47,67	44,70
$n-C_3H_7$	15	72 (1,5 mm)	1,5189 (23°C)	1,0328 (23°C)	52,30	49,32
$i-C_3H_7$	16	64 (0,8 mm)	1,5189 (18°C)	1,0328 (18°C)	52,30	49,32

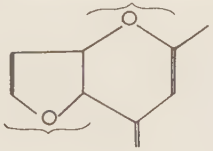
Leurs spectres IR présentent les caractères suivants :

- Bande moyenne fine vers 3085 cm^{-1} (que l'on retrouve dans le spectre du dihydropyranne (3077 cm^{-1}).

- Deux bandes intenses à 1640 et 1650 cm^{-1} dues vraisemblablement à la vibration $\nu(C = C)$ de ($\gtrdot C = CH_2$) et de la double liaison du cycle pyrannique. (Le dihydropyranne présente une bande forte vers 1642 - 1645 cm^{-1}).

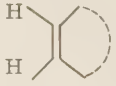
- Un doublet de forte intensité centré à 1600 - 1610 cm^{-1} que l'on peut attribuer à la vibration $\nu(C = C)$ du cycle pentagonal (on l'observe à 1600 cm^{-1} pour les furannes disubstitués-2,3).

- Les doublets intenses à 1140 - 1160 cm^{-1} et à 1040 - 1060 cm^{-1} pourraient correspondre aux vibrations antisymétriques des deux éthers d'énols



(*) Les spectres de R.M.N. des composés (II) ont été interprétés par Monsieur le Professeur D. GAGNAIRE de la Faculté de Grenoble, qui confirme la structure attribuée par voie chimique.

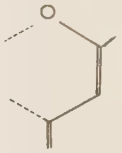
cycliques. En effet le furanne et le dihydropyranne présentent ces mêmes bandes respectivement vers 1170 et 1064 cm^{-1}

- Une bande à 710 - 720 cm^{-1} que l'on retrouve dans les cycles pentagonaux comportant un hétéroatome, et due à la vibration de déformation hors du plan des liaisons = C - H du système 

Dans les spectres ultraviolets, on note deux maxima d'absorption

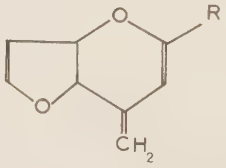
L'un vers 209 mμ ($\varepsilon \simeq 11000$) correspond à la transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ du système

L'autre à 265 mμ ($\varepsilon \simeq 13000$) pourrait être associé à la transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ du système conjugué croisé :

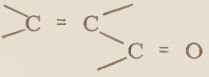


Remarque.

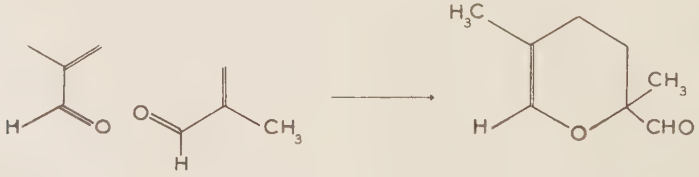
Comment expliquer la formation des composés (II)



Deux voies paraissent possibles à priori.

On sait que la méthyl-2 acroléine donne un dimère que l'on peut considérer comme le résultat d'une réaction de DIELS - ALDER où une molécule joue le rôle de diène par son groupement  (104)

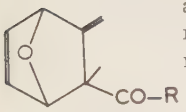
et l'autre le rôle de philodiène



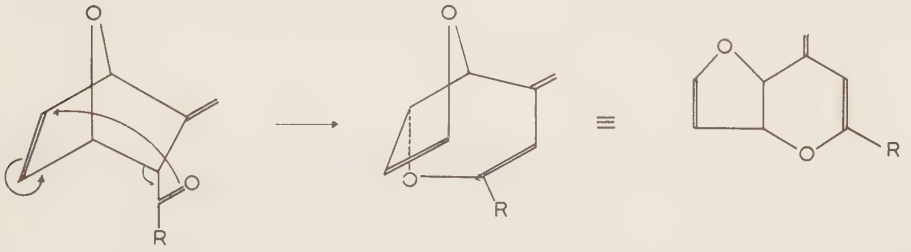
On pourrait alors admettre une réaction analogue entre la cétone allénique, jouant le rôle de diène, et le furanne celui de philodiène.

Cela rendrait compte de la formation d'une certaine quantité de structure methylènedihydropyrannique au cours de la réaction.

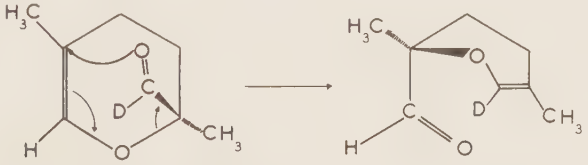
Un fait expérimental reste cependant à interpréter : l'isomérisation des acyl-2 méthylène-3 époxy-1,4 cyclohexènes-5, "produits normaux", en composés (II) par lente distillation sous pression réduite sur une colonne à bande tournante.



On doit alors se demander si les composés (II) ne sont pas des produits secondaires résultant d'une transposition intramoléculaire du type rétro-CLAISEN, et quelles sont les chances de voir une telle transposition se produire.

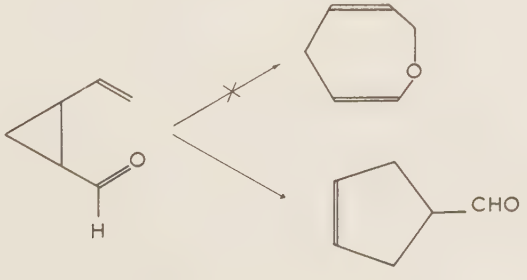


Il faut noter à ce propos, que LUTZ et ROBERTS (83) ont montré qu'une réaction intramoléculaire de ce type se produisait au cours du chauffage d'un dimère optiquement actif de la méthyl-2 acroléine deutériée (la pureté optique étant conservée)

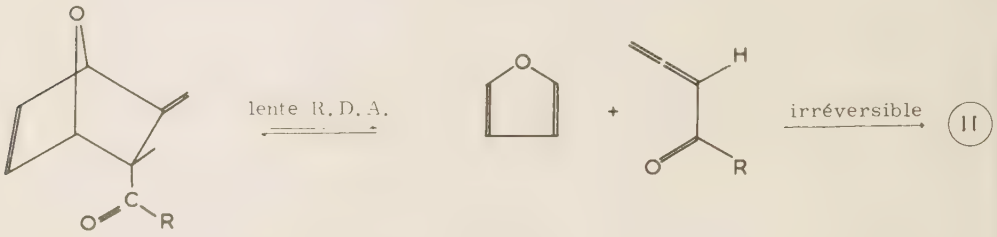


Cependant cet exemple constitue un cas particulier, les molécules obtenues ayant des structures identiques. Il y a, semble-t-il, des raisons de penser que les transpositions du type rétro-CLAISEN ne se produisent pas (83) même lorsque le système traité est le siège de tensions angulaires susceptibles de favoriser de tels processus.

Ainsi les vinyl-2 cyclopropanecarboxaldéhydes cis et trans, remarquablement stables thermiquement, ne s'isomérisent qu'à 400°C en donnant non pas le produit d'un rétro-CLAISEN, mais le Δ^3 cyclopentène carboxaldéhyde qui résulte d'une "isomérisation de valence".



Il paraît, en définitive, préférable d'invoquer la réversibilité de la réaction de DIELS - ALDER et d'admettre que les acyl-2 méthylène-3 époxy-1,4 cyclohexènes-5 (produits cinétiques) se détruisent lentement dans la réaction de rétro - DIELS - ALDER, les réactifs régénérés se recombinant ensuite pour donner les structures (II) de manière irréversible :



Le fait que l'on retrouve de la cétone allénique dans le piège disposé à la sortie de la colonne constitue un argument en faveur de ce point de vue. Il faudrait cependant imaginer et réaliser d'autres expériences avant de pouvoir conclure.

En conclusion :

Les cétones α alléniques présentent une très grande réactivité vis à vis des diènes conjugués.

Opposées au diméthyl-2,3 butadiène-1,3, au cyclopentadiène, au furanne elles conduisent respectivement à des dérivés acylés du méthylène-1 diméthyl-2,3 cyclohexène-2, du méthylène-3 bicyclo (2.2.1) heptène-5, de l'époxy-1,4 méthylène-3 cyclohexène-5.

CHAPITRE V

ADDITIONS DE QUELQUES RÉACTIFS NUCLÉOPHILES OXYGÉNÉS OU AZOTÉS

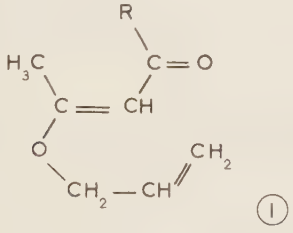
A) Obtention d'éthers allyliques et propargyliques d'énols

Étude de la transposition de CLAISEN-COPE

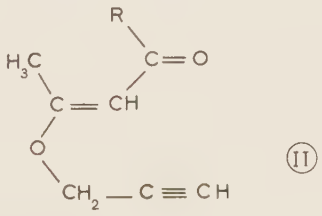
B) Synthèses univoques dans la série du pyrazole

Pour clore le présent travail, nous avons étudié les réactions d'addition de quelques nucléophiles dont le centre actif est un atome d'oxygène ou d'azote, sur les cétones alléniques conjuguées.

Parmi les exemples cités dans la littérature, nous avons noté un important mémoire de P. KURTZ, H. GOLD et H. DISSELNKOTTER (73) où l'action de nombreux réactifs nucléophiles (alcools, amines, hydroxylamine, hydrazine et certains de ses dérivés monosubstitués) sur le nitrile allénique $H_2C = C = CH - CN$ est étudiée en détail. Dans un domaine plus voisin, F. BARDONE - GAUDEMAR (3) a montré que les cétones α alléniques arylées $C_6H_5 - CO - \underset{\displaystyle R^1}{\overset{|}{C}} = C = CH - R$ additionnaient aisément les amines pour donner des composés du type $C_6H_5 - CO - \underset{\displaystyle R^1}{\overset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle N\text{-}R}{\overset{\|}{C}} - CH_2 - R$, tandis que M. BERTRAND (1) et C. ROUVIER (84) ont obtenu respectivement des pyrazoles et des isoxazoles par action de l'hydrazine et de l'hydroxylamine sur les cétones α alléniques. Nous avons envisagé plus particulièrement l'étude de l'addition, en présence de bases, d'alcools saturés et insaturés en vue d'accéder à des éthers d'énols qui, dans le cas des éthers allyliques (I) ou propargyliques (II)



(I)



(II)

pourraient éventuellement subir une transposition du type CLAISEN - COPE.

Les réactions de la dinitro-2,4 phénylhydrazine et de la tosylhydrazine ont également été examinées, non dans le but de préparer de nouveaux pyrazoles, mais avec l'espoir que pourraient être obtenues des hydrazones dans lesquelles l'enchaînement allénique aurait été préservé, hydrazones qu'on aurait pu soumettre à des dégradations ultérieures.

Le présent chapitre comprend donc deux parties.

A - ADDITION DES ALCOOLS SUR LES CETONES α ALLENIQUES

1/ Identification des produits

Il est bien connu que les cétones éthyléniques conjuguées donnent aisément des réactions d'addition avec les réactifs nucléophiles. Dans de nombreux cas, les produits obtenus proviennent d'une addition en 1,4.

Il est alors permis de penser que l'addition des alcools R^1OH sur les cétones α alléniques R - CO - CH = C = CH_2 devrait conduire dans un premier temps à un cétoéther éthylénique du type R - CO - CH_2 - C(OR¹) = CH_2 pouvant s'isomériser ultérieurement en cétoéther éthylénique conjugué

$$R - CO - CH = C(OR^1) - CH_3.$$

On sait en effet, depuis les travaux de BLAISE (42) que les cétones de type allylique >C = C - CH - CO - s'isomérisent aisément, en milieu acide ou basique, en cétone α,β éthyléniques - CH - CH = C - CO -.

Dans tous les cas où la réaction donne un résultat exploitable, nous avons constaté que l'addition des alcools sur les cétones α alléniques conduisait à la formation presque exclusive d'un cétoéther conjugué

$$R - CO - CH = C(OR^1) - CH_3$$

accompagné d'une trace d'isomère non conjugué R - CO - CH_2 - C(OR¹) = CH_2 , qui n'a pu être isolé à l'état pur.

Par la nature des produits obtenus, nos résultats se rapprochent, dans une certaine mesure, de ceux enregistrés par KURTZ et ses collaborateurs (73). Ces auteurs observent, en effet, que les alcools primaires s'additionnent sur le nitrile allénique pour donner des dérivés du type H_3C - C(OR) = CH - CN (il est vraisemblable que l'imine H_2C = C(OR) - CH = C = NH qui peut se former lors d'une addition 1,4 doit se transposer spontanément).

Nous avons étudié la réaction d'un point de vue général en opposant aux cétones α alléniques des alcools de classes et de types divers.

a) Des alcools primaires

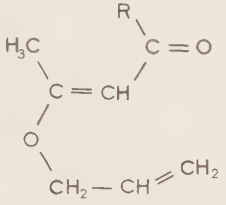
- Saturés : l'alcool méthylique CH_3OH.

- Ethyléniques : l'alcool allylique H_2C = CH - CH_2OH et l'un de ses dérivés disubstitués $(CH_3)_2C$ = CH - CH_2OH

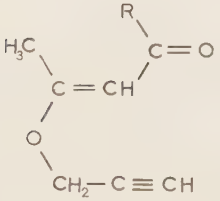
- Acétyléniques : l'alcool propargylique HC ≡ C - CH_2OH et le butyne-2 ol-1 CH_3 - C ≡ C - CH_2OH.

Tous ces alcools donnent d'excellents résultats et les rendements en cétoéthers d'énols sont de l'ordre de 90 à 95 %.

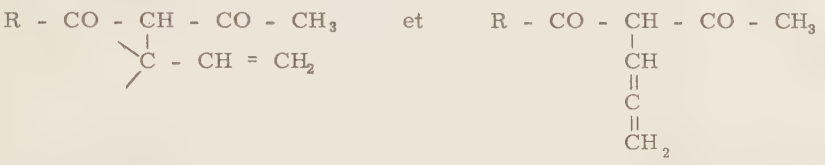
Si les composés du type R - CO - CH = C(OCH$_3$) - CH$_3$ ne présentent qu'un intérêt théorique, il n'en est pas de même des cétoéthers d'énols allyliques



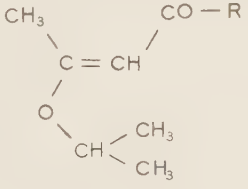
et propargyliques



qui devraient donner, par une transposition thermique de CLAISEN - COPE (85) des dicétones β, allyliques ou alléniques



b) Un alcool secondaire : le propanol-2. Dans ce cas les rendements s'abaissent au voisinage de 50 %. Si l'on veut obtenir les éthers d'énols de l'alcool isopropylique, il est donc beaucoup plus intéressant de traiter les cétones alléniques par l'isopropylate d'aluminium au sein de l'alcool isopropylique. Dans les deux cas, on obtient les mêmes produits



c) Deux alcools tertiaires : le méthyl-3 butyne-1 ol-3 et l'alcool tertiobutylique. La réaction ne conduit dans aucun cas à un résultat exploitable.

Il était alors logique de penser qu'en utilisant un alcoolate d'aluminium au sein de l'alcool tertiaire correspondant, on pourrait accéder aux composés du type R - CO - CH = C(O - C<) - CH$_3$.

Plusieurs essais effectués avec le tertio-butylate d'aluminium en milieu alcool tertio-butylique n'ont pas abouti.

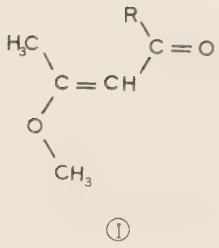
Le mode opératoire général est le suivant :

Dans un ballon de 250 cm^3 muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on introduit 150 cm^3 d'alcool R^1OH et 7,5 g de potasse.

Le milieu réactionnel étant maintenu à -40°C, on laisse couler lentement 0,2 mole de cétone allénique en solution dans 30 cm^3 du même alcool.

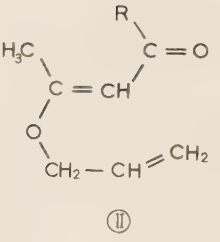
L'addition terminée, on verse dans l'eau glacée et l'on extrait à l'éther. La solution éthérée est séchée sur chlorure de calcium pilé. Le solvant est chassé et le résidu distillé sous pression réduite.

Les résultats obtenus sont groupés dans les tableaux suivants :



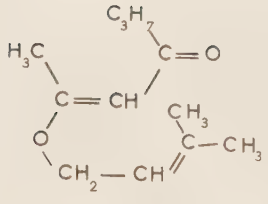
①

R	Rdt %	E (°C/mm)	n_D	d_4	RM_D calc	RM_D exp
C_2H_5	95	48/4	1,4650 (22°C)	0,9540 (22°C)	35,71	37,09
n-C_3H_7	94	30/0,4	1,4608 (24°C)	0,9414 (24°C)	40,33	41,39
i-C_3H_7	96	53/3	1,4592 (23°C)	0,9339 (23°C)	40,33	41,57



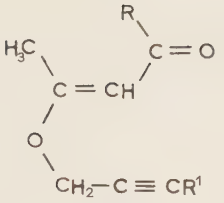
②

R	Rdt %	E (°C/mm)	n_D	d_4	RM_D calc	RM_D exp
C_2H_5	95	48/1	1,4752 (24°C)	0,9471 (24°C)	44,48	45,79
n-C_3H_7	95	71/0,9	1,4708 (24°C)	0,9430 (24°C)	49,10	50,22
i-C_3H_7	93	53/0,9	1,4715 (24°C)	0,9252 (24°C)	49,10	50,24



Rdt % = 85 ; $Eb_{0,7\ mm}$ = 75°C ; n_D^{25} = 1,4620 ; d_4^{25} = 0,9200;

RM_D calc = 58,33 ; RM_D exp = 58,43



R / R¹	Rdt %	E (°C/mm)	n_D	d_4	RM_D calc	RM_D exp
C_2H_5 / H	95	70/1,2	1,4873 (25°C)	0,9847 (25°C)	42,94	44,52
n-C_3H_7 / H	94	77/0,4	1,4829 (24°C)	0,9684 (24°C)	47,56	48,98
i-C_3H_7 / H	92	66/0,8	1,4804 (24°C)	0,9668 (24°C)	47,56	48,81
C_2H_5 / CH_3	95	83/0,5	1,4939 (22°C)	0,9815 (22°C)	47,56	49,31

La structure attribuée à ces composés résulte :

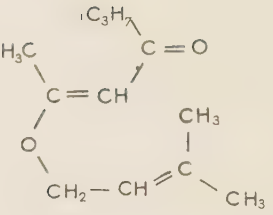
a) de l'examen de leurs spectres infrarouges

composés (I)

R	ν(>C = O)	ν(>C = C<)	γ(H - C =)	ν_{as}(=C-O-C)
C_2H_5	1684	1592	823	1258
n-C_3H_7	1685	1590	821	1250
i-C_3H_7	1686	1590	821	1258

composés (II)

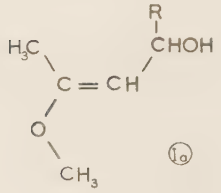
R	ν(=CH_2)	ν(>C=O)	ν(>C=C<)	γ(=C-H)	τ(=CH_2)	ν_{as}(=C-O-C)
C_2H_5	3096	1681	1587	819	925	1250
n-C_3H_7	3100	1681	1586	806	934	1250
i-C_3H_7	3106	1672	1587	813	930	1242
(1)	----	1686	1587	813	---	1250

(1) = 

composés (III)

R / R^1	(≡C-H)	ν(-C≡C-)	ν(>C=O)	ν(>C=C<)	γ(=C-H)	ν_{as} (=C-O-C)
C_2H_5 / H	3300	2127	1674	1590	810	1245-1221
n-C_3H_7 / H	3300	2125	1672	1587	810	1242-1220
i-C_3H_7 / H	3300	2128	1681	1591	813	1248-1224
C_2H_5 / CH_3	----	2232	1684	1587	819	1250-1222

b) de la nature des produits formés par hydrolyse dans l'acide sulfurique à 20 % dans l'eau. Cette réaction conduit à une dicétone R - CO - CH_2 - CO - CH_3 identifiable par le point de fusion de son sel de cuivre.



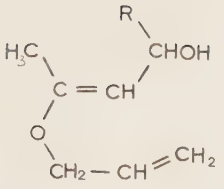
(1a)

c) de la réduction du cétoéther conjugué

R - CO - CH = C(OR¹) - CH_3

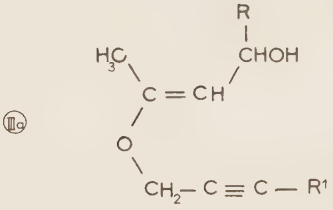
au moyen de l'aluminohydrure de lithium. Cette réduction est effectuée à -40°C au sein de l'éthéroxyde d'éthyle et donne les alcools correspondants avec d'excellents rendements. Les résultats sont rassemblés dans les trois tableaux suivants.

R	Rdt %	E °C/mm	n_D	d_4	RM_D calc	RM_D exp
C_2H_5	92	58/1,5	1,4481 (22°C)	0,9215 (22°C)	37,23	37,77
n-C_3H_7	98	58/0,8	1,4468 (22°C)	0,9123 (22°C)	41,85	42,20
i-C_3H_7	95	68/2	1,4480 (24°C)	0,9133 (24°C)	41,85	42,19



IIo

	Rdt %	E °C/mm	n_D	d_4	RM_D calc	RM_D exp
C_2H_5	98	66/0,8	1,4600 (25°C)	0,9339 (25°C)	45,99	46,44
n-C_3H_7	98	74/0,7	1,4515 (22°C)	0,8947 (22°C)	50,61	51,27
i-C_3H_7	98	62/0,5	1,4613 (25°C)	0,9163 (25°C)	50,61	50,91



IIp

R / R^1	Rdt %	E °C/mm	n_D	d_4	RM_D calc	RM_D exp
C_2H_5 / H	98	78/0,6	1,4735 (21°C)	0,9715 (21°C)	44,46	44,49
n-C_3H_7 / H	96	89/0,5	1,4688 (22°C)	0,9510 (22°C)	49,08	49,20
i-C_3H_7 / H	98	78/0,3	1,4695 (23°C)	0,9560 (23°C)	49,08	49,09
C_2H_5 / CH_3	98	87/0,2	1,4800 (22°C)	0,9669 (22°C)	49,08	49,36

On note pour ces composés (voir tableaux ci-dessous) un déplacement vers les longueurs d'onde plus courtes de la bande correspondant à la vibration $\gamma(\geq C = C\leq)$ (disparition de la conjugaison). Cette bande qui est observée aux environs de 1590 cm^{-1} se retrouve vers 1665 cm^{-1} dans les alcool-éthers.

composés (Ia)

R	ν(OH)	ν(>C=C<)	γ (=C-H)	ν_{as}(=C-O-C)
C_2H_5	3400	1667	829	1212
n-C_3H_7	3400	1664	823	1205
i-C_3H_7	3410	1665	831	1208

composés (IIa)

R	ν(OH)	ν(=CH_2)	ν(>C=C<)	γ(C=C-H)	τ(=CH_2)	ν(=C-O-C)
C_2H_5	3450	3078	1665	819	908	?
n-C_3H_7	3400	3077	1661	816	921	1190
i-C_3H_7	3450	3075	1666	813	919	?

composés (IIIa)

R / R^1	ν(OH)	ν(≡C-H)	ν(-C≡C-)	ν (>C=C<)	γ(=C-H)	ν(=C-O-C)
C_2H_5 / H	3400	3322	2123	1667	823	1190
n-C_3H_7 / H	3403	3333	2119	1666	808	1185
i-C_3H_7 / H	3405	3311	2123	1667	821	1188
C_2H_5 / CH_3	3400	----	2232	1667	819	1190

Remarque :

Connaissant la facilité avec laquelle les cétones α alléniques

$$R - CO - CH = C = CH_2$$

se transforment en milieu basique en leurs isomères acétyléniques conjugués R - CO - C ≡ C - CH_3, on pouvait se demander si les cétoéthers formés ne résultaient pas, en réalité, d'une réaction d'addition des alcools sur des cétones acétyléniques conjuguées, formées par isomérisation des cétones alléniques dans les conditions de la réaction, situation résumée par le schéma suivant :

$$R - CO - CH = C = CH_2 \xrightarrow[R^1OH]{OH^\ominus} (R - CO - C \equiv C - CH_3) \longrightarrow R - CO - CH = \underset{\displaystyle OR^1}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_3$$

Avant de mesurer la validité de cette hypothèse, deux remarques s'imposent :

- Les cétones acétyléniques R - CO - C ≡ C - sont connues pour additionner les alcools et conduisent ainsi aux cétoéthers R - CO - CH = C - (OR¹)

A ce propos la littérature note que la réaction se fait à une température minimum de 80°C (86) (87) alors que dans le cas présent, le milieu réactionnel est maintenu à -40°C.

- La présence de cétoéther non conjugué R - CO - CH_2 - C(OR¹) = CH_2 dans le produit isolé indique déjà qu'une certaine quantité de cétone a réagi sous la forme allénique.

Afin d'éclaircir ce point les expériences suivantes ont été réalisées:

a) Un mélange formé des trois cétones isomères :

R - CO - CH_2 - C ≡ CH , R - CO - CH = C = CH_2, R - CO - C≡C - CH_3

a été traité dans les conditions précédemment décrites pour cette réaction.

On isole après les traitements habituels :

- un cétoéther conjugué R - CO - CH = C(OR¹) - CH_3 accompagné de son isomère non conjugué R - CO - CH_2 - C(OR¹) = CH_2.

- la cétone α acétylénique conjuguée R - CO - C ≡ C - CH_3.

b) un mélange des deux cétones R - CO - CH = C = CH_2 et

R - CO - C ≡ C - CH_3

traité de même, conduit aux mêmes résultats.

Ces deux expériences permettent d'affirmer que :

- la cétone α acétylénique R - CO - C ≡ C - CH_3 ne réagit pas dans les conditions utilisées.

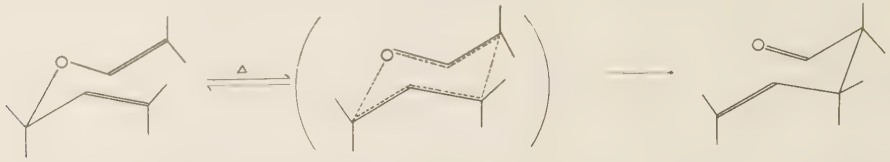
- la cétone β acétylénique R - CO - CH_2 - C ≡ CH s'isomérise au sein du milieu réactionnel en cétone allénique, qui réagit ensuite. Elle n'est pas responsable de la présence du cétoéther non conjugué. (L'opération (b) le confirme, bien que cela ne soit pas nécessaire, la triple liaison en β n'étant pas suffisamment activée pour subir l'attaque nucléophile d'un anion alcoxylate).

Ces faits permettent de conclure que les produits formés résultent de l'addition sur la cétone allénique elle-même.

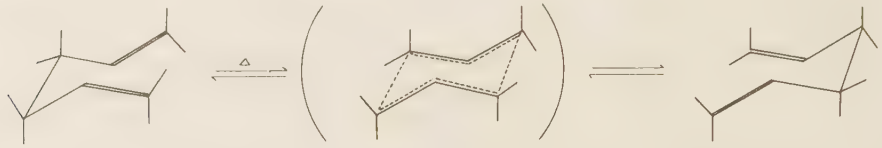
2/ Transposition thermique des cétoéthers d'énols.

L'isomérisation thermique des éthers allyliques d'énols, mise en évidence pour la première fois dans le cas d'un dérivé O - allylé de l'ester acétylacétique (88) et appliquée peu après aux éthers allyliques de phénols (89) a fait l'objet de très nombreux travaux (voir par exemple (90), (91)).

Cette transposition thermique, connue sous le nom de transposition de CLAISEN lorsqu'elle implique un éther de phénol, convertit les éthers allyliques d'énols en dérivés γ,δ insaturés par l'intermédiaire d'un état de transition cyclique hexagonal.



Elle présente d'étroites analogies avec la transposition de COPE (91) qui exige, elle aussi, un système diallylique.



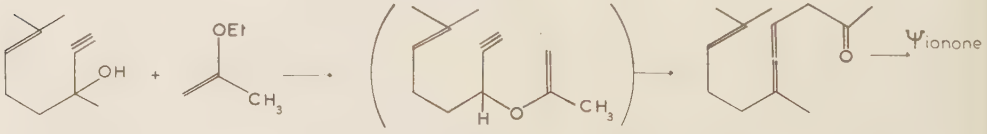
Les cétoéthers allyliques d'énols décrits au paragraphe précédent étaient, à priori, susceptibles de donner des transpositions thermiques du type CLAISEN - COPE, le résultat net étant une dicétone β C-allylée.

Une possibilité analogue pouvait être envisagée pour les éthers propargyliques. La littérature mentionne en effet quelques exemples de transpositions thermiques d'éthers propargyliques d'énols en dérivés carbonylés alléniques.

Dans certains cas, les éthers propargyliques d'énols sont formés transitoirement.

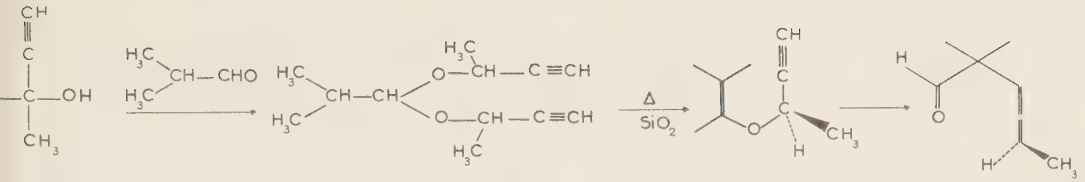
• Soit par action d'un alcool α acétylénique sur un éther d'énol dans une réaction analogue à la réaction de CARROL (92) (93).

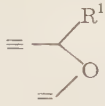
Ainsi R. MARBET et G. SAUCY (94), ont remarqué que les alcools acétyléniques tertiaires $R^1 - \underset{\underset{R^2}{|}}{C}(OH) - C \equiv CH$ condensés avec les éthers énoliques de cétones donnaient, par perte d'une molécule d'alcool, des éthers propargyliques d'énols transposables thermiquement en cétones β alléniques s'isomérisant aisément en diénones conjuguées

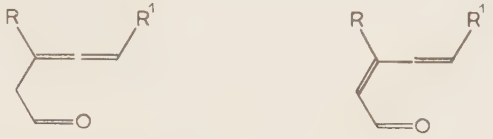


Cette réaction a été, depuis, généralisée à un grand nombre d'alcools acétyléniques tertiaires (95).

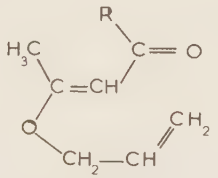
• Soit par pyrolyse d'un acétal propargylique : cette méthode a été utilisée par JONES et ses collaborateurs pour une corrélation de configuration entre le butyne-3 ol-2 dextrogyre et le diméthyl-2,2 hexadiénal-3,4 levogyre (96).



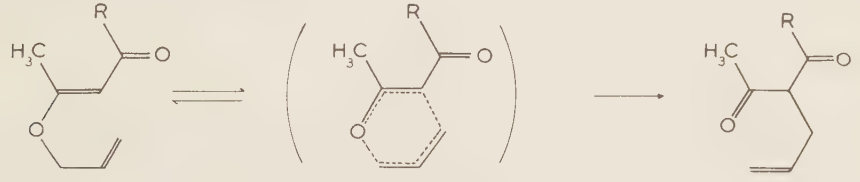
Dans d'autres cas, les éthers d'énols ont été isolés avant d'être transposés. Ainsi P. CRESSON (97) a montré récemment que les éthers vinylpropargyliques R -  étaient isomérisés par chauffage à 200°C - 300°C en un mélange d'aldéhydes alléniques et diéniques



a) Cas des cétoéthers

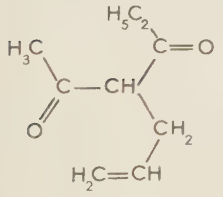


On constate que si l'on chauffe ces composés en tube scellé, à 160°C pendant 3 heures, on obtient presque quantitativement une dicétone-β C-allylée. Ce produit résulte d'une transposition de type CLAISEN - COPE qui doit se faire suivant le schéma :



La dicétone obtenue est identifiée par son spectre infrarouge caractéristique et par le point de fusion de son sel de cuivre, formé en présence d'ammoniaque.

On été obtenues de cette façon :



L'allyl-3 hexanedione-2,4 :
(obtenue à partir de l'allyloxy-2 hexène-2 one-4)

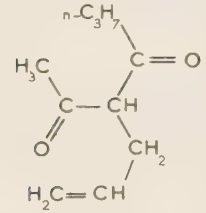
Rendement = 98 % $Eb_{1\ mm}$: 58°C

n_D^{24} : 1,4549 d_4^{24} : 0,9494

RM_D calc = 43,31 RM_D exp = 44,00

Sel de cuivre F = 165°C

Spectre infrarouge : $\nu(= CH_2)$: 3078 cm^{-1} $\nu(\gtrless C = O)$: 1729 - 1700 cm^{-1} $\nu(\gtrless C = C \lessgtr)$: 1642 cm^{-1} $\gamma(- CH =)$: 995 cm^{-1} $\tau (= CH_2)$: 919 cm^{-1}



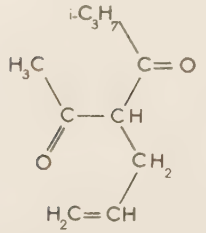
L'allyl-3 heptanedione-2,4 :

Rendement = 98 % $Eb_{0,6\ mm}$: 68°C

n^{22} : 1,4601 d_4^{22} : 0,9397

RM_D calc = 47,93 RM_D exp = 49,00 Sel de cuivre F = 161°C

Spectre infrarouge : $\nu(= CH_2)$ = 3077 cm^{-1} $\nu(\gtrless C = O)$ = 1727 - 1700 cm^{-1} $\nu(\gtrless C = C \lessgtr)$ = 1639 cm^{-1} ; $\gamma(- CH =)$ = 997 cm^{-1} ; $\tau(= CH_2)$ = 920 cm^{-1}



L'allyl-3 méthyl-5 hexanedione-2,4 :

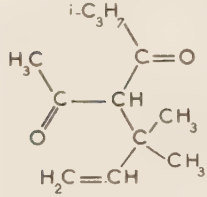
Rendement = 98 % $Eb_{0,3\ mm}$: 46°C

n_D^{24} : 1,4521 d_4^{24} : 0,9353

RM_D calc = 47,93 RM_D exp = 48,47

Sel de cuivre F = 147°C

Spectre infrarouge : $\nu(= CH_2)$ = 3077 cm^{-1} ; $\nu(\gtrless C = O)$ = 1727 - 1701 cm^{-1} $\nu(\gtrless C = C \lessgtr)$ = 1642 cm^{-1} ; $\gamma(- CH_2 =)$ = 1000 cm^{-1} ; $\tau(= CH_2)$ = 921 cm



L'acétyl-4 triméthyl-3,3,6 heptène-1 one-5

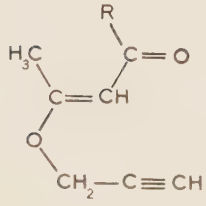
Rendement : 80 % $Eb_{0,2\ mm}$: 70°C

n_D^{27} : 1,4545 d_4^{27} : 0,9260

RM_D exp = 57,25 RM_D calc = 57,17

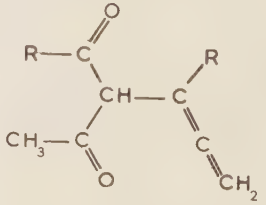
Spectre infrarouge : $\nu(= CH_2)$ = 3086 cm^{-1} ; $\nu(\gtrless C = O)$ = 1736 - 1698 cm^{-1} $\nu(\gtrless C = C \lessgtr)$ = 1639 cm^{-1}; $\tau(= CH_2)$ = 917 cm^{-1} ;

b) Cas des cétoéthers

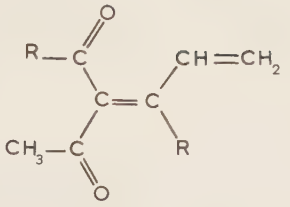


Dans ce cas, la réaction se produit également mais ne conduit pas à un résultat exploitable. Au début de la réaction, on observe bien l'apparition, dans le spectre infrarouge, de la bande caractéristique de l'enchaînement allénique, mais si l'on poursuit le chauffage, un produit indistillable est obtenu.

Etant donné les résultats observés par MARBET et SAUCY ou par CRESSON, on peut supposer que la β dicétone allénique formée primitivement



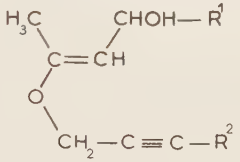
s'isomérise en β dicétone diénique



qui se polymérise ensuite très rapidement dans les conditions de la réaction. (Chauffage en tube scellé, à 150°C durant 3 heures).

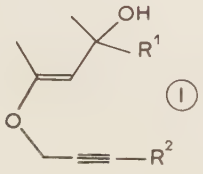
Par ailleurs, un chauffage modéré à 120°C, soit en tube scellé avec ou sans solvant, soit dans le diglyme en présence d'isopropylate d'aluminium laisse le cétoéther inchangé.

c) Cas des alcool-éthers

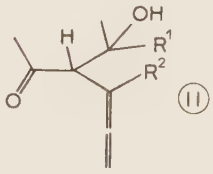


Alors que les cétones β alléniques ne s'isomérisent que partiellement en diénones conjuguées au cours de la transposition des éthers propargyliques d'énols (94) (95), l'expérience précédente démontre que les β dicétones C - allénylées ne sont pas stables dans les conditions thermiques exigées pour que la transposition de CLAISEN - COPE se produise.

Ceci nous a conduit à réduire le carbonyle des cétoéthers d'énols et à étudier l'isomérisation thermique des alcools obtenus. S'ils se transposent par chauffage, on obtiendra un cétoalcool allénique



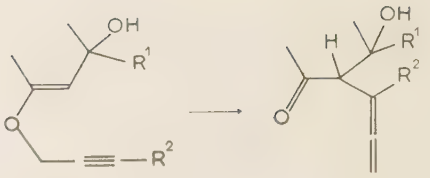
(I)



(II)

dans lequel l'hydrogène porté par le carbone en α du groupement carbonyle et du groupement "allényle" est certainement moins mobile que l'hydrogène correspondant de la dicétone β C-allénylée. On peut donc espérer qu'il sera stable dans les conditions qui provoquent l'isomérisation de cette β dicétone.

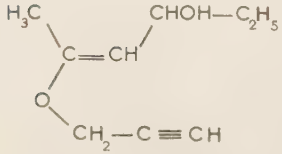
On observe que la transposition thermique des alcool-éthers (I) (qui ont été décrits dans le tableau page 103) se produit à une température nettement inférieure à la température de transposition des cétoéthers correspondants. Il suffit de distiller lentement sous pression réduite à 100°C.



Le produit de la transposition, a un point d'ébullition plus bas que l'alcool-éther initial et peut être recueilli au fur et à mesure de sa formation. La transposition est totale dans le cas où R^2 = H.

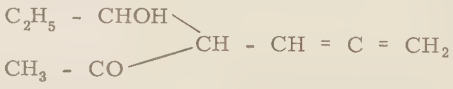
Par contre lorsque R^2 = CH_3 les résultats sont moins nets. La transposition n'est que partielle dans les conditions qui isomérisent totalement les alcool-éthers propargyliques vrais (R^2 = H). Si on augmente le temps de chauffage ou la température pour tenter d'améliorer le taux de produit transposé, on observe une nette diminution de la bande ν(O - H) dans le spectre infrarouge du produit recueilli, ce qui indique une modification de la structure du cétol allénique formé intermédiairement.

Deux cétols alléniques ayant un degré de pureté satisfaisant ont néanmoins pu être préparés :



L'acétyl-4 heptadiène-1,2 ol-5 :

(à partir du propargyloxy-2 hexène-2 ol-4):



Eb : 68°C/0,5 mm ; n_D^{22} : 1,4702 ; d_4^{22} : 0,9352 ;

RM_D calc = 44,36 ; RM_D exp = 45,93 ;

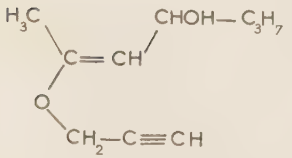
Spectre infrarouge : ν(OH) : 3500 cm^{-1} ; ν_{as}(C = C = C) : 1960 cm^{-1} ; ν(>C = O) : 1709 cm^{-1} ; τ(= CH_2) : 850 cm^{-1} ;

Tosylhydrazone : $C_{16}H_{22}O_3N_2S$ F : 101°C

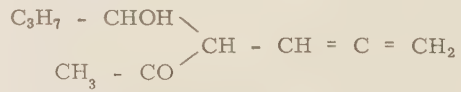
Analyse centésimale :

C % 59,62 ;	H % 6,83 ;	{ Calc. ;	C % 59,00 ;	H % : 7,10	{ trouvé
N % 8,69			N % 8,12		

L'acétyl-4 octadiène-1,2 ol-5 :



(obtenu de la même manière à partir du propargyloxy-2 heptène-2 ol-4):



Eb = 78°C/0,4 mm n_D^{25} : 1,474 d_4^{25} : 0,9400

RM_D calc = 48,98 RM_D exp = 49,54

Spectre infrarouge: ν(OH) : 3450 cm^{-1} ν_{as} (C = C = C) : 1960 cm^{-1} ν ($\gtrless$C = O): 1709 cm^{-1} τ(=CH_2) : 847 cm^{-1}

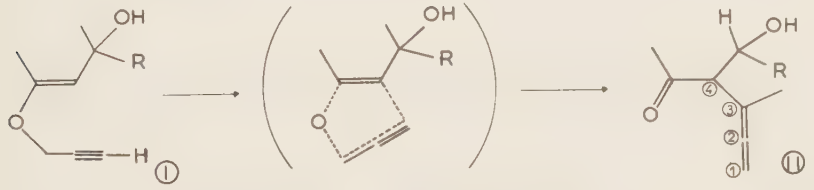
Tosylhydrazone : $C_{17}H_{24}O_3N_2S$ F : 75-76°C

analyse centésimale :

C % 60,71 ;	H % 7,14	calc. {	C % 59,70 ;	H % 7,29	{ trouvé.
N % 8,33			N % 7,88		

Remarque :

Dans le cas présent, le mécanisme de la transposition de CLAISEN - COPE est, selon toute vraisemblance, celui qui est généralement admis pour ce genre de transposition



S'il en est ainsi, le carbone lié à l'hydrogène dans le groupement éthynyle est le carbone n° 3 dans le produit de transposition. On devrait pouvoir le démontrer en réalisant les expériences suivantes :

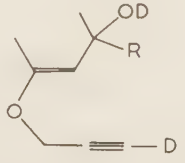
a) Echange H - D par action de D_2O sur un organométallique acétylénique préparé à partir d'un éther propargylique d'énol (I)

b) Transposition thermique du deutério-éther obtenu

c) Etude du produit transposé en résonance magnétique nucléaire

La présence d'un atome de deutérium en position ③ dans (II) entraînerait une nette modification du signal des protons du groupement (= CH_2) de l'enchaînement allénique puisque ces derniers ne seraient plus couplés qu'avec le proton porté par le carbone ④.

L'alcool-éther (I) a donc été traité par un très large excès d'éthyllithium jusqu'à fin du dégagement d'éthane et le mélange réactionnel a été hydrolysé par D_2O. L'étude du spectre infrarouge du produit isolé après traitements d'usage montre que le produit attendu

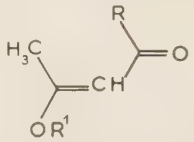


est souillé d'une quantité importante de (I) non deutérié. Il semble que la présence d'une fonction alcool dans la molécule gêne considérablement la formation du lithien acétylénique malgré l'éloignement des deux fonctions (un phénomène analogue a été signalé dans le cas de la formation des magnésiens).

Dans ces conditions, nous avons dû renoncer à poursuivre cette étude.

En conclusion.

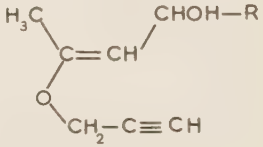
Les cétones α alléniques additionnent aisément les alcools R^1OH en présence de potasse, le produit principal étant un cétoéther de formule générale



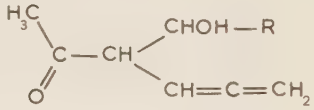
Dans le cas où $R^1 = -CH_2 - CH = CH_2$, une transposition thermique du type CLAISEN - COPE conduit à des β dicétones du type

Lorsque $R^1 = -CH_2 - C \equiv CH$, il n'est pas possible, par transposition thermique, d'accéder aux β dicétones alléniques .

Par contre les alcool-éthers d'énols

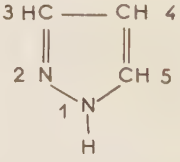


peuvent être transposés en cétols alléniques



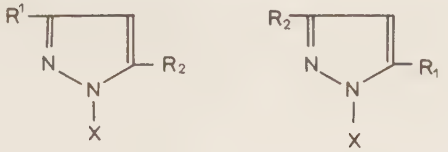
B - SYNTHESES UNIVOQUES DANS LA SERIE DU PYRAZOLE.

Le pyrazole est un hétérocycle pentagonal formé de deux atomes d'azote et de 3 atomes de carbone, et qu'il est convenu de numéroter



On connait un grand nombre de dérivés appartenant à la famille du pyrazole et résultant de la substitution de 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène du cycle fondamental par les groupements les plus divers. Lorsque l'atome d'azote n° 1 porte un atome d'hydrogène, les positions 3 et 5 sont indiscernables. Il n'en est plus ainsi lorsque cet atome porte un substituant X, et les pyrazoles dialcoylés en 3 et 5 peuvent alors exister sous deux

formes distinctes (I) et (II) qui sont généralement obtenues simultanément.



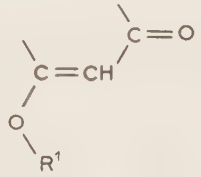
(I) (II)

D'où l'attrait que présentent les méthodes de synthèse univoque pour les chercheurs qui s'intéressent à cette série.

Au cours du présent travail, deux sortes de substrats susceptibles d'être engagés dans des réactions d'hétérocyclisation conduisant à des pyrazoles, ont été obtenus.

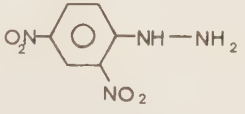
a) Des cétones alléniques conjuguées dont on sait qu'elles donnent des pyrazoles ou des isoxazoles lorsqu'on les traite par l'hydrazine ou l'hydroxylamine (1) (84)

b) Des cétoéthers d'énols

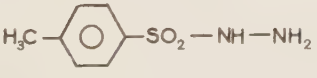


Dans un mémoire publié en 1905, C. MOUREU et M. BRACHIN (86) ont montré que des composés voisins R - CO - CH = C(OC$_2$H$_5$) - C$_6$H$_5$, obtenus par addition d'éthanol sur les cétones acétyléniques R - CO - C ≡ C-C$_6$H$_5$, traités par l'hydrazine ou le chlorhydrate d'hydroxylamine, donnaient des pyrazoles ou des isoxazoles bisubstitués en 3,5.

Nous avons opposé aux cétones alléniques conjuguées et aux cétoéthers des hydrazines substituées, la dinitro-2,4 phénylhydrazine



et la tosylhydrazine

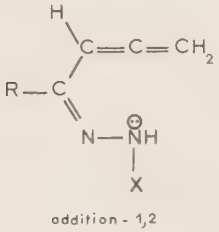


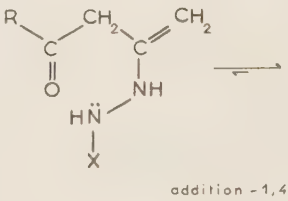
1/ A partir des cétones alléniques conjuguées.

En traitant les cétones alléniques par la dinitro-2,4 phénylhydrazine ou la tosylhydrazine, nous cherchions essentiellement à obtenir des dérivés bien cristallisés du type "hydrazone" avec l'espoir que l'enchaînement allénique serait préservé. Indépendamment de leur nouveauté, l'intérêt de telles espèces est lié à la possibilité qu'on a de faire subir des réactions

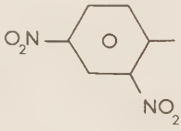
de dégradation à certains de leurs dérivés. On sait, par exemple, que la décomposition carbénoïde des sels de sodium des tosylhydrazones, soit par photolyse, soit par clivage basique, a permis de réaliser de remarquables synthèses dans le domaine des systèmes cycliques très tendus. Nous avions l'intention d'entreprendre un travail analogue à partir des tosylhydrazones alléniques, ce qui a motivé la présente étude.

Quel que soit le mode envisagé pour l'attaque de la cétone allénique par le réactif azoté (addition-1,2 suivie d'élimination d'eau ou addition-1,4), on peut admettre que la cyclisation ultérieure résulte de la présence d'un doublet libre sur l'azote non encore lié à la chaîne aliphatique.





On peut alors penser que si l'on utilise une hydrazine substituée par un groupement -X fortement attracteur, capable de délocaliser un doublet libre par conjugaison, tel que

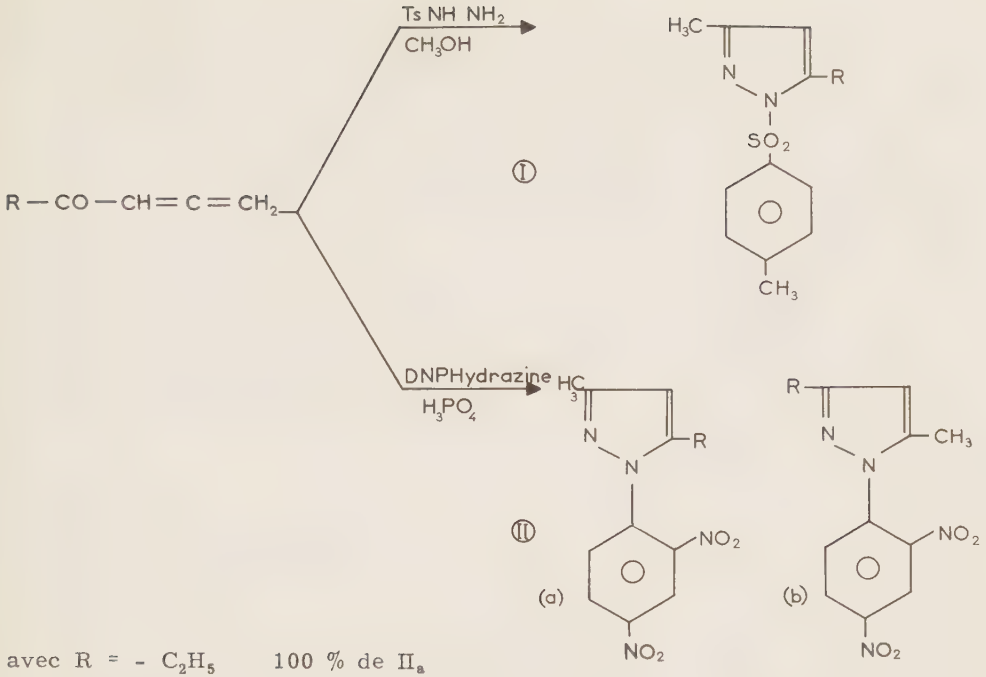


ou

les possibilités de cyclisation seront réduites puisque le doublet sera moins disponible sur l'azote.

L'expérience montre que même dans ces conditions, la cyclisation se produit inévitablement. Un résultat vient pourtant compenser cet échec partiel :

L'étude des produits en résonance magnétique nucléaire montre que par action de la tosylhydrazine sur les cétones R - CO-CH = C = CH_2 on n'obtient que des pyrazoles méthylés en 3 (synthèse univoque). Avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine en milieu phosphorique, la spécifité paraît liée à l'encombrement de R. On obtient suivant les cas, soit un méthyl-3, soit un méthyl-5 pyrazole, soit un mélange des deux (98).



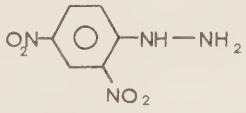
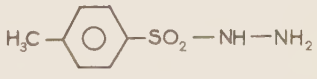
avec R = - C_2H_5 100 % de II_a

R = - iC_3H_7 100 % de II_b

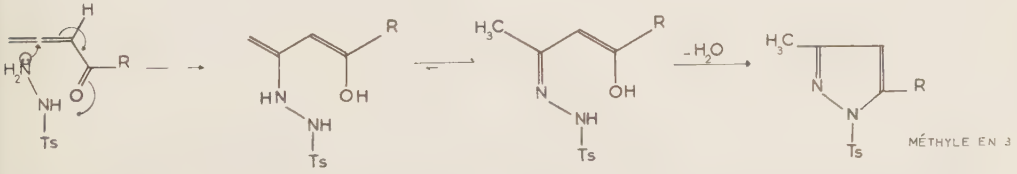
R = - nC_3H_7 60 % de II_a

40 % de II_b

Le mécanisme des réactions entre hydrazines substituées $RNHNH_2$ et dérivés carbonylés α,β insaturés est toujours discuté (99). Il semble qu'un milieu acide favorise l'addition en -1,2 tandis qu'un milieu basique favoriserait l'addition en -1,4, avec possibilité d'attaque : soit par -NH-, soit par $-NH_2$. Cependant la possibilité d'attaque par -NH-, si elle ne peut être écartée dans le cas de la phénylhydrazine, paraît peu probable dans le cas

de  ou de 

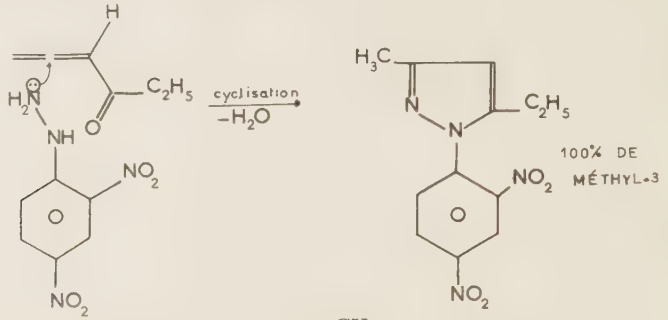
où des groupes fortement attracteurs sont liés à l'atome d'azote. Les résultats obtenus paraissent montrer qu'il y a exclusivement addition en -1,4 suivie de cyclisation, dans le cas de la tosylhydrazine



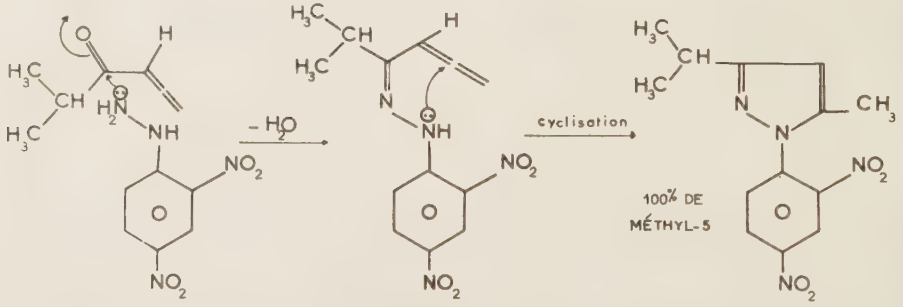
Bien que la tosylhydrazine soit connue pour donner des produits d'addition en 1,2 avec les cétones α,β éthyléniques (100), le résultat observé

n'a rien de surprenant puisque de nombreux faits expérimentaux présentés dans les chapitres précédents tendent à montrer que les cétones alléniques donnent des additions en -1,4 beaucoup plus facilement que les cétones α,β éthyléniques analogues.

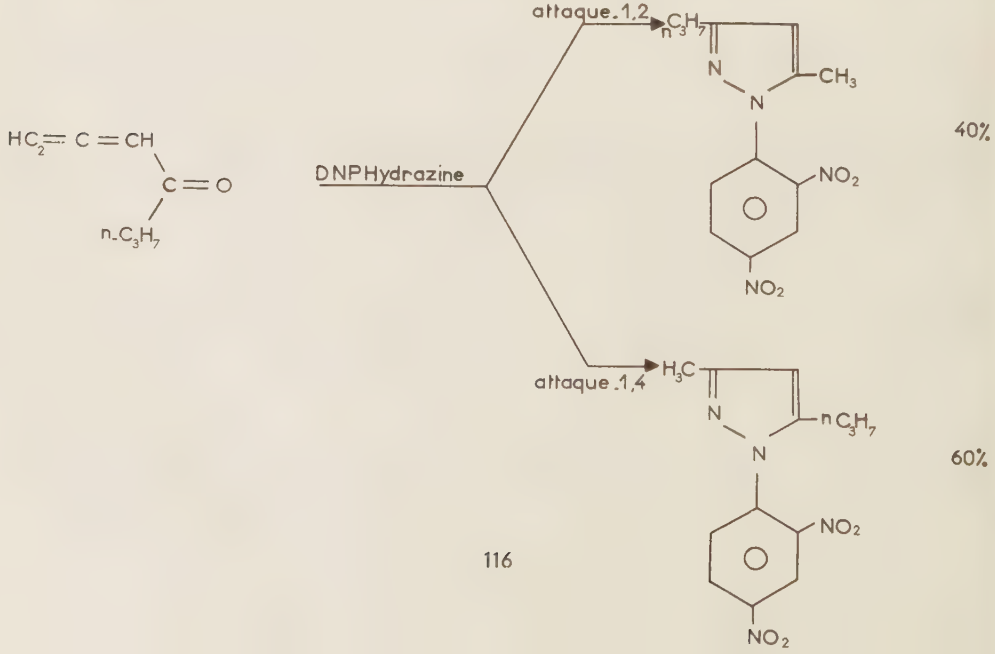
Dans le cas de la dinitrophénylhydrazine en milieu phosphorique, on doit admettre qu'il y a possibilité d'addition en 1,4 et en 1,2. Si R n'est pas trop encombrant, R = C_2H_5 l'addition se fait en 1,4.



Si R est encombrant $\left(R = -CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)$, c'est l'addition en -1,2 qui l'emporte.



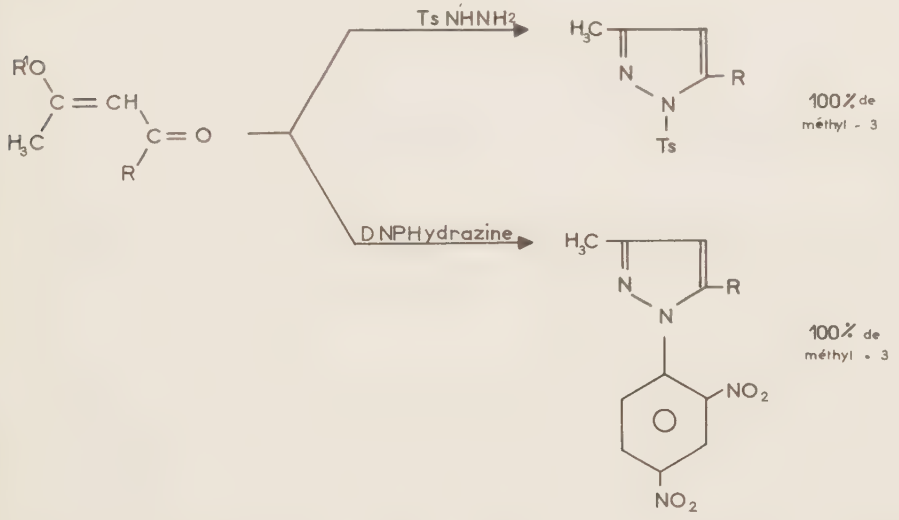
Si l'encombrement est intermédiaire (R = n-C_3H_7) la formation des 2 types de pyrazoles est observée.



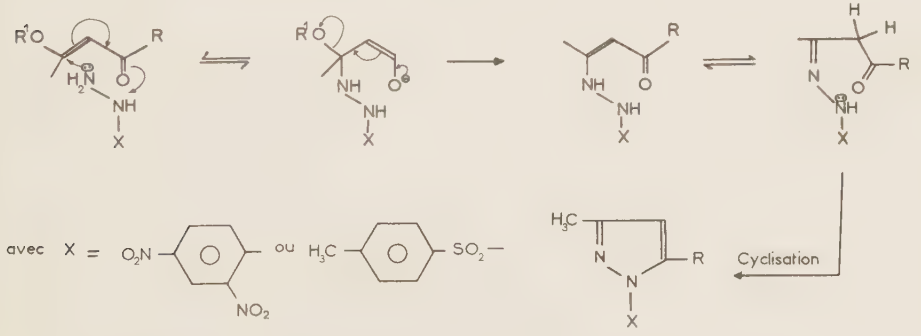
2/ A partir des cétoéthers.

C. MOUREU et M. BRACHIN (86) ayant montré que les cétoéthers R - CO - CH = C(C_6H_5)(OR¹) se condensaient avec les hydrazines pour donner des pyrazoles, nous avons - dans le but de confirmer leur structure - vérifié que les cétoéthers d'énols obtenus dans le présent travail donnaient bien la réaction décrite par ces auteurs. Nous avons utilisé la tosylhydrazine en milieu méthanolique et la dinitro-2,4 phénylhydrazine en milieu phosphorique.

L'étude des produits en résonance magnétique nucléaire montre que les pyrazoles obtenus ont une structure unique et que la réaction constitue une synthèse univoque dans les 2 cas (98)



La sélectivité observée impose l'existence d'un mécanisme unique qui commence vraisemblablement par l'addition-1,4 de l'hydrazine substituée suivie de cyclisation - suivant le schéma :



L'éventualité du passage par une dicétone CH_3 - CO - CH_2 - CO - R qui pourrait se former par hydrolyse du cétoéther lorsqu'on opère en milieu phosphorique doit être rejetée, puisque la réaction conduirait alors nécessairement à un mélange de 2 pyrazoles.

3/ Modes opératoires

a) *avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine.*

Les cétones α alléniques R - CO - CH = C = CH_2, les cétoéthers R - CO - CH = C(CH_3)(OR^1) (où R^1 = $-CH_3$, $-i-C_3H_7$, $-CH_2-CH=CH_2$, $-CH_2-C\equiv CH$) sont traités par une solution aqueuse 0,25 M de phosphate de dinitro-2,4 phénylhydrazinium (105).

Les cristaux obtenus, sont essorés, lavés à l'eau et recristallisés dans l'éthanol aqueux.

b) *avec la tosylhydrazine* p.CH_3 -C_6H_4 - SO_2 - NH - NH_2

La technique adoptée est celle décrite par G. L. CLOSS et L. E. CLOSS pour l'obtention des tosylhydrazones de cétones α,β éthyléniques (100): le composé carbonylé (cétone allénique ou cétoéther) est additionné à une solution de tosylhydrazine dans le méthanol absolu. Le milieu réactionnel est maintenu pendant 1 h à 40°C, puis additionné de quelques centimètres cubes d'eau, et mis au réfrigérateur.

Les cristaux qui se déposent sont isolés, lavés et repris par le méthanol à 50 % dans lequel ils sont recristallisés.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I

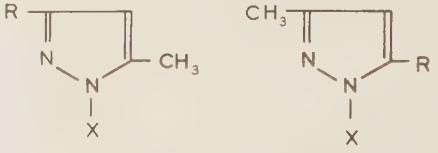
4/ Identification des produits :

Les tosyl-1 pyrazoles (I et II) ont été obtenu par action du chlorure de p. toluène sulfonyle sur les pyrazoles correspondants en solution dans la pyridine selon la technique décrite par AUWERS (101) pour l'indazole, tandis que les tosyl-1 pyrazoles (III) et (IV) ont été préparés par action de la tosylhydrazine sur les β dicétones correspondantes CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_3 et C_2H_5 - CO - CH_2 - CO - C_2H_5

Ces composés (I) (II) (III) (IV) ont été préparés pour permettre une meilleure interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire. Deux voies sont possibles pour la détermination de la structure de ces pyrazoles.

a) *La spectrométrie ultraviolette*

L'étude des pyrazoles en ultraviolet permet de constater que dans une série donnée, l'isomère le moins encombré (A) absorbe à des longueurs d'onde plus élevées que (B) (102).



Ⓐ Ⓑ

On constate effectivement, dans le tableau I, que le composé XI (A) présente un maximum à 320 mμ tandis que son isomère (B) (X) absorbe à 303 mμ.

Tableau I

	N°	F °C	Spectre UV λ_{max} (EtOH) mμ	ε_{max}	C % Calc.	C % Tr.	H % Calc.	H % Tr.	N % Calc.	N % Tr.
Tosyl-1 pyrazole	I	146 - 148	240	17800	54,54	54,28	3,63	4,48	12,72	12,50
Méthyl-3 "	II	111 - 112	243	15900	56,17	55,64	5,00	5,61	11,91	11,72
Diméthyl-3,5 "	III	93 - 94 (a)	241	11700	57,60	57,40	5,60	5,71	11,20	11,28
Diethyl-3,5 "	IV	49	242	15000	60,43	60,00	6,47	6,47	10,07	9,97
Méthyl-3 éthyl-5 "	V	77 - 78	240	16400	59,09	59,00	6,06	5,89	10,60	10,81
Méthyl-3 n-propyl-5 "	VI	87,5 - 88	243	14000	60,43	60,27	6,47	6,44	10,07	10,00
Méthyl-3 i-propyl-5 "	VII	108 - 109	243	14000	60,43	60,23	6,47	6,24	10,07	10,05
Méthyl-3 éthyl-5 DNPP (b)	VIII	133 - 134	307	6600	52,17	52,18	4,34	4,35	20,20	20,07
Méthyl-3 n-propyl-5 "	IX	108 - 109	303	6300	53,79	53,48	4,82	4,62	19,31	19,10
Méthyl-3 i-propyl-5 "	X	76 - 77	303	6500	53,79	53,76	4,82	4,84	19,31	19,30
i-propyl-3 méthyl-5 "	XI	136 - 137	320	7400	53,79	53,77	4,82	4,85	19,31	19,20

(a) F = 96,5 97,5°C (106)

(b) DNPP : (dinitro-2',4' phényl)-1 pyrazole.

Tableau II

	$CDCl_3$						C_6H_6			
N°	3	4	5	0- (*)	m-	p-	3	4	5	p-
I	2,36(dmr) J = 1,5	3,65(q)	1,96(d) J = 2,7	2,18(d,t)	2,76(d,t)	7,64	----	4,27(q)	----	8,27
II	7,75	3,80(d)	2,02(d) J = 2,7	2,14(d,t)	2,71(d,t)	7,61	8,10	4,31(d) J = 2,7	----	8,20
III	7,83	4,12	7,54	2,19(d,t)	2,73(d,t)	7,62	8,09	4,61	7,69	8,21
IV	7,41(q), 8,84(t) J = 7,5	4,04	7,08(q), 8,77(t) J = 7,4	2,20(d,t)	2,74(d,t)	7,63	7,61(q), 8,95(t) J = 7,5	4,41	7,08(q),8,98(t) J = 7,4	8,21
V	7,82	4,10	7,10(q), 8,78(t) J = 7,4	2,22(d,t)	2,76(d,t)	7,63	8,07	4,52	7,12(q)8,97(t) J = 7,3	8,19
VI	7,80	4,12	7,13(t), 8,33(m) 9,03(t)J=6,42 J'=7,0	2,20(d,t)	2,77(d,t)	7,62	8,05	4,52	7,10(t), 8,46(m) 9,17(t), J=7,0 J'=7,8	8,25
VII	7,81	4,04	6,37(st), 8,76(d) J = 6,6	2,17(d,t)	2,72(d,t)	7,61	8,06	4,41	8,84(d) J = 6,8	8,20
	3	4	5	3' (*)	5' (*)	6' (*)	3	4	5	----
VIII	7,75	3,91	7,42(q), 7,78(t) J = 7,5	1,23(d)	1,50(q)	2,32(d)	7,92	4,22	7,86(q), 9,07(t) J = 7,5	
IX	7,74	3,85	7,43(t), 8,37(m) 9,07(t), J=6,3 J'=7,2	1,20(d)	1,44(q)	2,27(d)	7,89	4,15	7,77(t), 8,62(m) 9,22(t), J=6,1 J'=7,2	
X	7,79	3,87	7,44(sp), 8,82(d) J = 6,5	1,19(d)	1,43(q)	2,27(d)	7,92	4,18	7,44(sp), 9,01(d) J = 6,5	
XI	7,07(st), 8,77(d) J = 6,7	3,87	7,70	1,26(d)	1,47(q)	2,30(d)	7,12(st), 8,77(d) J = 6,8	4,18	8,20	
XII	7,79	3,93	7,74	1,25(d)	1,49(q)	2,32(d)	7,91	4,24	8,23	

d = doublet ; dmr = doublet mal résolu ; d.t = doublet triplet ; t = triplet ; q = quartet ; sp = septuplet ; m = multiplet.

(*) En moyenne, J_o = 8,5 et J_m = 2,5.

b) La résonance magnétique nucléaire constitue un critère plus rigoureux et plus général.

L'examen des spectres de R. M. N. d'un grand nombre de (dinitro-2', 4' phényl)-1 diacoyl-3,5 pyrazoles a amené J. ELGUERO et R. JACQUIER à constater que dans le benzène le signal du méthyle en 5 apparaît vers les champs plus forts (vers 8,20 τ) que celui du méthyle fixé sur le carbone 3(7,90 τ) (103).

Ces faits apparaissent nettement dans le tableau II, dans lequel le (dinitro 2',4' phényl)-1 diméthyl-3,5 pyrazole (XII) a été pris comme élément de comparaison.

La méthode s'avère générale et applicable à d'autres substituants alcoylés :

Les protons d'un substituant porté par le carbone en 5 sont toujours plus blindés que ceux d'un substituant en position 3.

Dans le cas des tosyl-1 pyrazoles, l'examen des spectres des composés (I) et (IV) permet d'attribuer le signal centré à 7,63 τ dans $CDCl_3$ et à 8,25 τ dans le benzène au méthyle du groupement tosyle. L'attribution des signaux des deux autres méthyles repose sur les constatations suivantes : dans (II), la constante de couplage entre les protons du cycle est de 2,7 cps ce qui prouve qu'il s'agit d'un couplage entre les protons 4 et 5 (103) et en conséquence que le méthyle est en 3 : à partir de ce résultat, on peut interpréter les spectres des autres tosyl-1 pyrazoles.

Le spectre de (III), apporte une confirmation supplémentaire : les signaux à 7,54 τ ($CDCl_3$) et 7,69 τ (C_6H_6) sont élargis par couplage avec le proton 4, et attribuables au groupement méthyle en 5.

En conclusion :

Les cétones alléniques R - CO - CH = C = CH_2 et les cétoéthers R - CO - CH = $C<^{CH_3}_{OR^1}$ conduisent à des pyrazoles lorsqu'ils sont traités par l'hydrazine ou ses dérivés.

Ces réactions constituent dans certains cas des méthodes de synthèse univoque :

- Les cétones alléniques conduisent exclusivement aux tosyl-1 méthyl-3 alcoyl-5 pyrazoles, par traitement par la tosylhydrazine, tandis que les cétoéthers donnent les (dinitro-2',4' phényl)-1 méthyl-3 alcoyl-5 et les tosyl-1 méthyl-3 alcoyl-5 pyrazoles, rigoureusement purs lorsqu'on les traite par la dinitro-2,4 phényl-hydrazine ou la tosylhydrazine.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons entrepris l'étude des cétones alléniques conjuguées R - CO - CH = C = CH_2 (où R est un radical aliphatique) obtenues pour la première fois par M. BERTRAND par oxydation des alcools β acétyléniques R - CHOH - CH_2 - C ≡ CH.

Nous avons montré que ces alcools, oxydés dans des conditions précises, conduisent, avec un taux de conversion élevé, aux cétones normalement attendues R - CO - CH_2 - C ≡ CH mélangées à l'isomère allénique R - CO - CH = C = CH_2 et à d'autres produits qui ont été identifiés.

En mettant à profit, le pouvoir diénophile de ces cétones conjuguées, il a été possible de séparer l'isomère β acétylénique à l'état pur, puis d'aborder l'étude de la transposition des cétones β acétyléniques R - CO - CH_2 - C ≡ CH en cétones alléniques conjuguées R - CO - CH = C = CH_2 en milieu acide et en milieu basique, afin d'en préciser le mécanisme.

D'autre part, le traitement du mélange (R - CO - CH_2 - C ≡ CH + R - CO - CH = C = CH_2) par une solution alcaline a permis d'obtenir les cétones alléniques avec un degré de pureté très satisfaisant, condition indispensable pour mener à bien l'étude de leur réactivité.

Parmi les nombreuses réactions susceptibles d'être étudiées, compte tenu de la structure conjuguée des substrats, certaines ont été choisies - réactions de réduction, de DIELS - ALDER, additions des réactifs nucléophiles - d'autres se sont imposées dans un contexte logique - obtention de dérivés halogénés secondaires α alléniques R - CHX - CH = C = CH_2, solvolyse des divers substrats de la forme R - CHL - CH = C = CH_2.

La réduction des cétones α alléniques a été étudiée d'un point de vue général, en utilisant soit les solutions de GRIGNARD et les réactifs apparentés, soit les réactions de transfert d'hydrure.

Dans leurs réactions avec les organomagnésiens, les cétones α alléniques se comportent comme leurs homologues α, β éthyléniques. Elles conduisent aux cétones conjuguées R - CO - CH = C$\lesssim$ par addition en 1,4 des magnésiens saturés, aux alcools tertiaires résultant d'une addition normale lorsqu'on les oppose à des organomagnésiens insaturés éthyléniques ou acétyléniques (magnésien du chlorure d'allyle ou du bromure de propargyle).

L'utilisation de réactifs analogues aux solutions de GRIGNARD, organolithiens ou réactif de Reformatsky nous a permis de tirer certains enseignements quant au mode de réaction des cétones alléniques vis à vis de ces réactifs.

Les organolithiens étant connus pour donner des additions normales avec les cétones conjuguées, il paraissait possible à priori d'obtenir, par cette voie, des alcools tertiaires.

Les échecs systématiques enregistrés tant avec les lithiens qu'avec le réactif de DUBOIS (complexe magnésien de l'acétate de t. butyle) ou le réactif de REFORMATSKY préparé avec le zinc nous ont amené à penser qu'ils étaient dus à la nature même de ces réactifs.

L'étude de la réaction de REFORMATSKY est venue confirmer ces présomptions. En effet, si l'on constate que le réactif préparé à partir d'un ester α halogéné et du zinc, provoque une réaction que l'on ne peut maîtriser (polymérisation), la situation est différente lorsqu'on substitue le magnésium au zinc. Il est alors aisé d'obtenir des β hydroxyesters alléniques

$$R - \underset{\displaystyle CH_2 - COOC_2H_5}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}} - CH = C = CH_2$$

Deux types de réactions par transfert d'hydrure ont été étudiés :

- l'action de l'isopropylate d'aluminium au sein de l'alcool isopropylique ou du benzène conduit contre toute attente à des cétoéthers d'énols $R - CO - CH = C\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown OiPr,\end{matrix}$ résultat nouveau, dont aucun exemple ne semble figurer dans la littérature.

- la réduction par l'aluminohydrure de lithium se produit normalement et donne des alcools alléniques secondaires R - CHOH - CH = C = CH_2 avec des rendements quasi quantitatifs.

A ce stade, une étude des possibilités d'obtention des dérivés halogénés alléniques secondaires R - CHX - CH = C = CH_2 constituait la suite logique des résultats précédents.

Ces dérivés halogénés ont été obtenus avec de bons rendements (avec X = Br, Cl) par action des halogénures de phosphore sur les alcools secondaires R - CHOH - CH = C = CH_2. Les alcools tertiaires donnent, dans ces mêmes conditions, le produit de transposition allylique $R - \underset{\displaystyle R^1}{\overset{|}{C}} = CH - \underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}} = CH_2$.

Les alcools α alléniques secondaires R - CHOH - CH = C = CH_2 présentant certaines analogies avec les alcools allyliques, leur isomérisation en milieu acide a été examinée. Elle conduit à des cétones α, β éthyléniques trans presque pures La solvolyse, en milieu ionisant, des divers substrats alléniques obtenues au cours de ce travail -les alcools, les bromures et les chlorures α alléniques- a été étudiée par des méthodes non cinétiques. Nous avons pu établir que les composés du type R - CHL - CH = C = CH_2 (ou L = OH_2, Br, Cl) conduisaient à trois types de produits (2 halogéno-2 diènes-1, 3 cis et trans, une cétone éthylénique trans) obtenus dans des proportions indépendantes de la nature de L lorsque la solvolyse est effectuée en milieu acide et en présence de sels convenablement choisis (K Br ou K Cl).

Cette réaction implique donc le passage par un carbocation intermédiaire $R - \overset{\overset{\oplus}{\frown}}{CH \text{==== } CH \text{==== } C} = CH_2$ commun aux trois types de substrats (alcools, bromures, chlorures).

Les cétones α alléniques R - CO - CH = C = CH_2 présentant de multiples analogies avec les cétones α,β éthyléniques nous les avons opposées à des diènes conjugués tels que le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, le cyclopentadiène et le furanne. Ces expériences ont mis en évidence la réactivité remarquable de ces cétones dans les réactions de DIELS - ALDER. Elles constituent une voie d'accès intéressante aux dérivés acylés du méthylène-1 diméthyl-2,3 cyclohexène-2, au méthylène-2 bicyclo(2.2.1) heptène-5 ou de l'époxy-1,4 méthylène-2 cyclohexène-5.

Enfin, ont été étudiées les réactions d'addition de réactifs nucléophiles sur les cétones α alléniques.

L'addition des alcools a d'abord retenu notre attention. On obtient dans ce cas des cétoéthers d'énols R - CO - CH = C(CH_3)(OR^1) dont certains (R^1 = CH_2-CH = CH_2) subissent à chaud une transposition du type CLAISEN - COPE pour donner des β dicétones C-allylées.

Les cétoéthers propargyliques ont un comportement différent. Toutefois les alcool-éthers qu'ils donnent par réduction peuvent être transposés thermiquement en β cétols alléniques.

Enfin nous avons examiné l'addition de certains dérivés de l'hydrazine, réaction qui nous a mis sur la voie d'une synthèse univoque dans la série du pyrazole. Les résultats obtenus montrent que les cétones α alléniques et les cétoéthers précédemment décrits donnent par traitement avec la tosylhydrazine, des tosyl-1 méthyl-3 alcoyl-5 pyrazoles.

Ont été de même obtenus, des méthyl-3 alcoyl-5 (dinitro-2',4' phényl) -1 pyrazoles par action de la dinitro-2,4 phényl hydrazine sur ces mêmes cétoéthers.

La structure des pyrazoles obtenus dans ces divers cas a été établie par résonance magnétique nucléaire.

Vu :
Marseille, le 24 mars 1966
Le Doyen,
P. ROUARD

Vu et permis d'imprimer
Aix-en-Provence, le 29 mars 1966
Le Recteur
P. GUILLON

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. BERTRAND - Thèse d'Etat, Marseille, 1959.

(2) J.H. WOTIZ, D.E. MANCUSO - J. org. Chem., 1957, *207*, 22.

(3) F. GAUDEMAR - BARDONE - Thèse d'Etat, Paris, 1958.

(4) M. BERTRAND - C.R. Acad. Sci., 1957, *244*, 1790.

(5) Organic Reactions, WILEY Ed. New-York - London, Vol. IV, 1948.

(6) J.D. ROBERTS, C.M. SHARTS - Organic Reactions, 1962, *12*, 43.

(7) W.C. AGOSTA - J. amer. Chem. Soc., 1962, *84*, 110.

(8) F.Y. PERVEEV - J. Gen. Chem. USSR, 1948, *18*, 686.

(9) A.E. FAVORSKY, P.A. FIKHOMOLOV - C.R. Acad. Sci., 1936, *203*, 726.

(10) R. LESPIAU, PARISELLE - C.R. Acad. Sci., 1908, *146*, 1035.

(11) M. GAUDEMAR - Thèse d'Etat, Paris, 1956.

(12) A. KIRMANN - Bull. Soc. Chim., 1926, *39*, 698.

(13) C. PRÉVOST, M. GAUDEMAR - C.R. Acad. Sci., 1954, *239*, 282.

(14) Y. PASTERNAK - C.R. Acad. Sci., 1962, *255*, 1750.

(15) E.R.H. JONES, M.C. WHITING - J. chem. Soc., 1954, 2208.

(16) M. BERTRAND - C.R. Acad. Sci., 1958, *247*, 824.

(17) M. BERTRAND, C. ROUVIER - C.R. Acad. Sci., 1964, *259*, 1530.

(18) J. CHOUTEAU, G. DAVIDOVICS, M. BERTRAND, J. LE GRAS, J. FIGARELLA, M. SANTELLI - Bull. Soc. Chim., 1964, 2562.

(19) A. COZZONE, M. BERTRAND, J. GRIMALDI - Bull. Soc. Chim., sous presse.

(20) M. SANTELLI - C.R. Acad. Sci., 1964, *259*, 2251.

(21) J.H. WOTIZ, W. D. CELMER - J. amer. chem. Soc., 1952, *74*, 1860.

(22) J.H. WOTIZ, D.E. MANCUSO - J. org. chem., 1957, *22*, 207.

(23) J. FIGARELLA, D.E.S., - Marseille, 1964.

(24) L.J. BELLAMY - The infrared determination of complex molecules, Methuen, ed. London 1959.

(25) R. NORMAN JONES, C. SANDORFY, dans A. WEISSBERGER - technique of organic chemistry, 1958, vol. IX, p. 247-580.

(26) A. A. PETROV, I. V. IAKOULEVA, V. A. KORMER - Optics and Spectroscopy, 1959, *VII*, p. 170.

(27) G. C. PIMENTEL, A. L. Mc CLELLAN - The hydrogène bond, Reinhold Publ. Corp., New-York, 1960.

(28) C. ROUVIER, M. BERTRAND - communication personnelle.

(29) M. SANTELLI - à paraître.

(30) G. MARTIN - Thèse d'Etat, Paris, 1959.

(31) M. BERTRAND, R. MAURIN, - 1965, *260*, 6122.

(32) W. D. CELMER, I. A. SALOMONS - J. amer. chem. Soc., 1953, *75*, 3430.

(33) V. A. KORMER, A. A. PETROV - Zhur obshchei Khim, 1960, *30*, 3890.

(34) H. GUTMANN et coll. - Helv. chim. Acta, 1959, *42*, 719.

(35) W. H. CAROTHERS, G. J. BERCHET - J. amer. chem. Soc., 1933, *54*, 2807.

(36) J. C. TRAYNARD - Thèse d'Etat, Marseille, 1961.

(37) R. HAMELIN - Bull. Soc. chim., 1961, p. 681.

(38) R. HAMELIN - Bull. Soc. chim., 1961, p. 918.

(39) R. E. DESSY, G. S. HANDLER, J. H. WOTIZ, C. A. HOLLINGWORTH - J. amer. chem. Soc., 1957, *79*, 3476.

(40) R. E. DESSY, G. S. HANDLER - J. amer, chem. Soc., 1958, *80*, 5824.

(41) C. PRÉVOST, M. GAUDEMAR, C. MIGINIAC, F. GAUDEMAR-BARDONE, M. ANDRAC - Bull. Soc. chim., 1959, p. 679.

(42) E. E. BLAISE - Bull. Soc. chim., 1905, p. 43.

(43) BEEL, VEJVODA - J. amer. chem. Soc., 1954, *76*, 905.

(44) V. I. ESAFOV, V. M. GULYAKOV - J. gen. chem. USSR, 1940, *10*, 1973.

(45) M. GAUDEMAR - Bull. Soc. Chim., 1962, p. 977.

(46) M. GAUDEMAR - Ann. Chim., 1956, *1*, 161.

(47) H. E. ZIMMERMAN, M. D. TRAXLER - J. amer. Chem. Soc., 1957, *79*, 1920.

(48) W. R. VAUGHAN, S. C. BERNSTEIN, M. E. LORBER - J. org. chem., 1965, *30*, p. 1790.

(49) R. L. SHRINER - organic reactions, 1942, 1, p. 1 à 37.

(50) J. E. DUBOIS, S. MOLNARFI - Bull. Soc. chim., 1963, p. 779.

(51) J. E. DUBOIS, R. PELLOUS - Bull. Soc. chim., 1963, p. 786.

(52) J. JACQUES - Bull. Soc. Chim., 1952, p. 573.

(53) J. COLONGE, P. DUMONT - Bull. Soc. chim., 1947, 45.

(54) E. CHERBULIEZ, A. HEGAR - Helv. chim. Acta, 1932, *15*, 191.

(55) G. A. R. KON, R. P. LINSTEAD - J. Chem., Soc. 1925, *127*, 620.

(56) G. CAUQUIL, A. CASADEVALL - Bull. Soc. chim., 1955, 777.

(57) J. JACQUES, C. WEIDMANN - Bull. Soc. chim., 1958, 1478.

(58) Organic reactions - 1944, vol. II, p. 206-221.

(59) COLTHUP, DALY, WIBERLEY - Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic. Press, 1964, New-York, London.

(60) Références de la Thèse d'Etat, Y. PASTERNAK, Marseille, 1964.

(61) Références de la Thèse d'Etat, J. C. TRAYNARD, Marseille, 1961.

(62) M. BERTRAND - résultat non publié.

(63) Y. PASTERNAK - Thèse d'Etat, Marseille, 1964.

(64) C. K. INGOLD - Structure and mecanism in organic chemistry Cornell university Press, New-York 1953 p. 586.

(65) M. ANDRAC, C. PRÉVOST - Bull. Soc. chim. 1964, p. 2284.

(66) M. ANDRAC, C. PREVOST - Bull. Soc. chim., 1964, p. 2288.

(67) P. ARNAUD - Thèse d'Etat, Grenoble, 1957.

(68) T. L. JACOBS, W. L. PETTY - J. org. chem., 1963, *28*, 1361.

(69) T. NAGASE, C. A., 1962, *57*, 13648 c.

(70) A. ROEDIG, H. NIEDENBRUCK - Ber, 1957, *90*, 673.

(71) M. BERTRAND, H. REGGIO, G. LEANDRI - C. R. Acad. Sci., 1964, *259*, 827.

(72) ERH. JONES, G. H. MANSFIELD, M. C. WHITING - J. chem. Soc., 1954, 3208.

(73) P. KURTZ, H. GOLD, H. DISSELNKOTTER - Ann. chem., 1959, *624*, 1.

(74) M. BERTRAND, J. LE GRAS - C. R. Acad. Sci., 1964, *259*, 404.

(75) E. I. SNYDER, B. FRANZUS - J. amer. chem. Soc., 1964, *86*, 1166.

(76) R. LASZLO, P. V. RAGUE SCHLEYER - J. amer. chem. Soc. 1964, *86*, 1171.

(77) J. C. DAVIS - Th. V. Van AUKEN, J. amer, chem. Soc. 1965, *87*, 3900.

(78) E. R. H. JONES, M. C. WHITING - J. chem. Soc., 1946, 52.

(79) R. L. LORD, F. A. MILLER - Applied Spectroscopy, 1956, *10*, 115.

(80) G. CHIURDOGLU, J. LAUNE, M. POELMANS - Bull. Soc. chim., Belgique 1956, *65*, 257.

(81) R. C. LORD, R. W. WALKER - J. amer. Chem. Soc., 1954, *76*, 2518.

(82) R. P. LUTZ, J. D. ROBERTS - J. amer. chem. Soc., 1961, *83*, 2198.

(83) E. VOGEL - Ang. chem. (Ed. int.), 1963, *2*, 6.

(84) C. ROUVIER, D. E. S., - Marseille, 1961.

(85) Organic réactions, vol. II, 1944, p. 1.

(86) C. MOUREU, M. BRACHIN - Bull. Soc. chim., 1905 p. 131.

(87) L. CLAISEN - Ber., 1903, *36*, 3665.

(88) L. CLAISEN - Ber, 1912, *45*, 3157.

(89) L. CLAISEN, O. EISLEB - Ann , 1913, *401* , 21.

(90) D. S. TARBELL - Organic réactions, vol. II, 1944.

(91) S. J. RHOADS - Molécular réarrangements, DE MAYO, Interscience Published, New-York 1963, vol. I, p. 665.

(92) M. F. CARROL - J. chem. Soc. , 1940, 704, 1226.

(93) M. F. CARROL - J. chem. Soc. , 1941, 507.

(94) R. MARBET, G. SAUCY - Chimia, 1960, *14* , 362.

(95) Brevet britannique 865478 E. F. HOFMANN - LA ROCHE, C. A. 1961, *55* , p. 20996.

(96) E. R. H. JONES, J. D. LODER, M. C. WHITTING - Proc. chem. Soc. , 1960, 180.

(97) P. CRESSON - C. R. Acad. Sci. 1965, *261*, 1707.

(98) M. BERTRAND, J. ELGUERO, R. JACQUIER, J. LE GRAS - C. R. Acad. Sci. , sous presse.

(99) J. ELGUERO, R. JACQUIER - Bull . Soc. chim. , sous presse.

(100) G. L. CLOSS, L. E. CLOSS - J. amer. chem. Soc. , 1961, *83*, 2015.

(101) K. AUWERS - Ber, 1925, *58* , 2081.

(102) J. ELGUERO - Thèse, Montpellier, 1961.

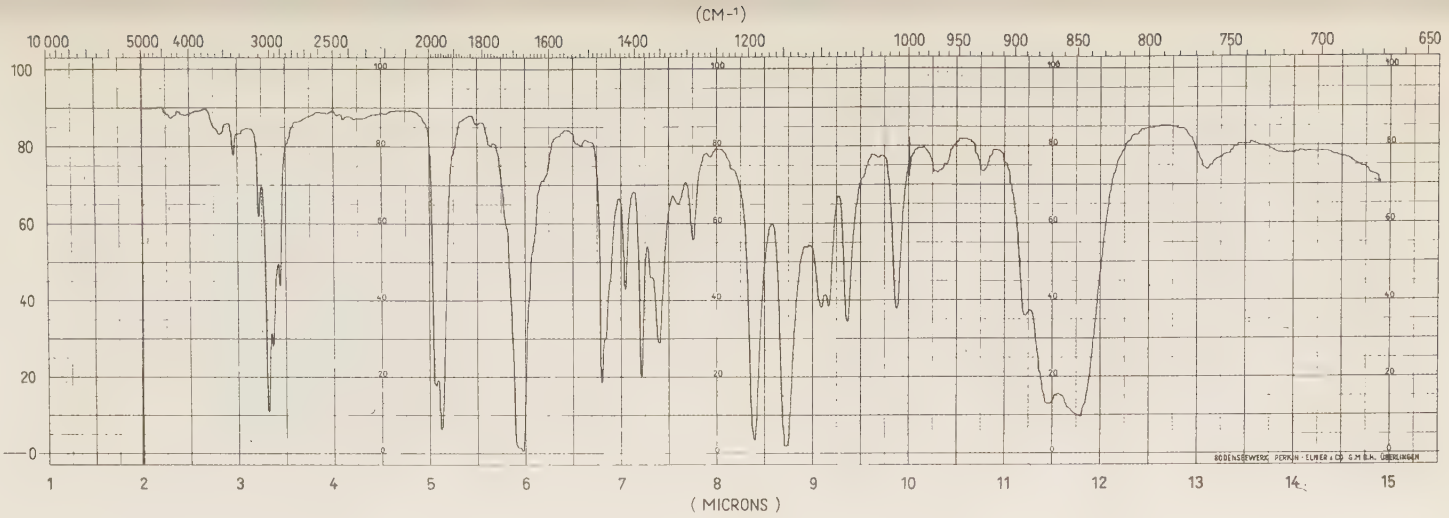
(103) J. ELGUERO, R. JACQUIER - résultats non publiés.

(104) A. WASSERMANN - Diels-Alder reactions, Elsevier ed, 1965, p. 1 et suivantes.

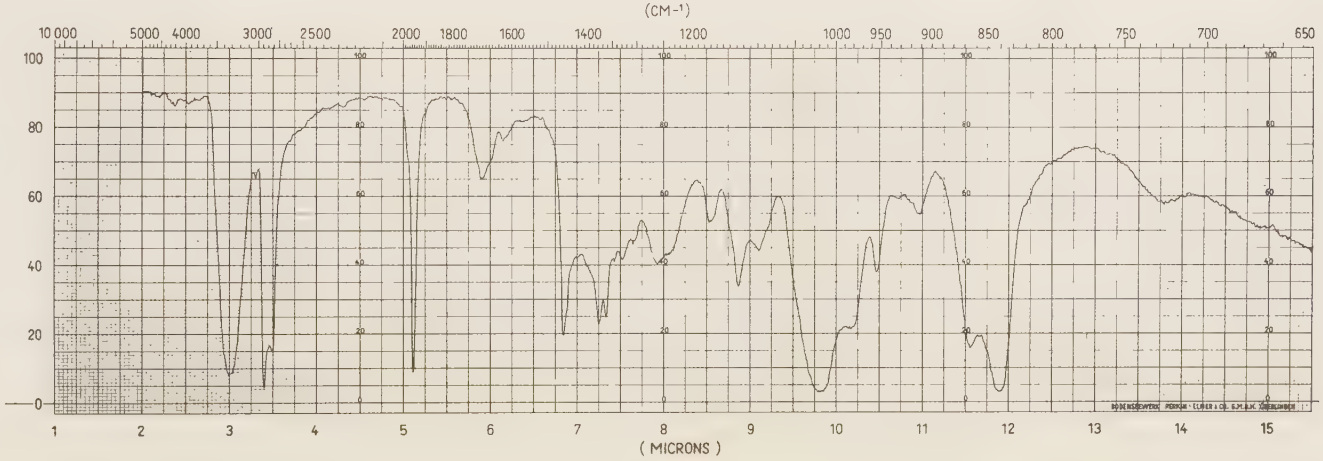
(105) Identification des substances organiques, STIG VEIBEL, I, page 101.

(106) W. RIED et B. SCHLEIMER - Ann. , *626*, 98 (1959).

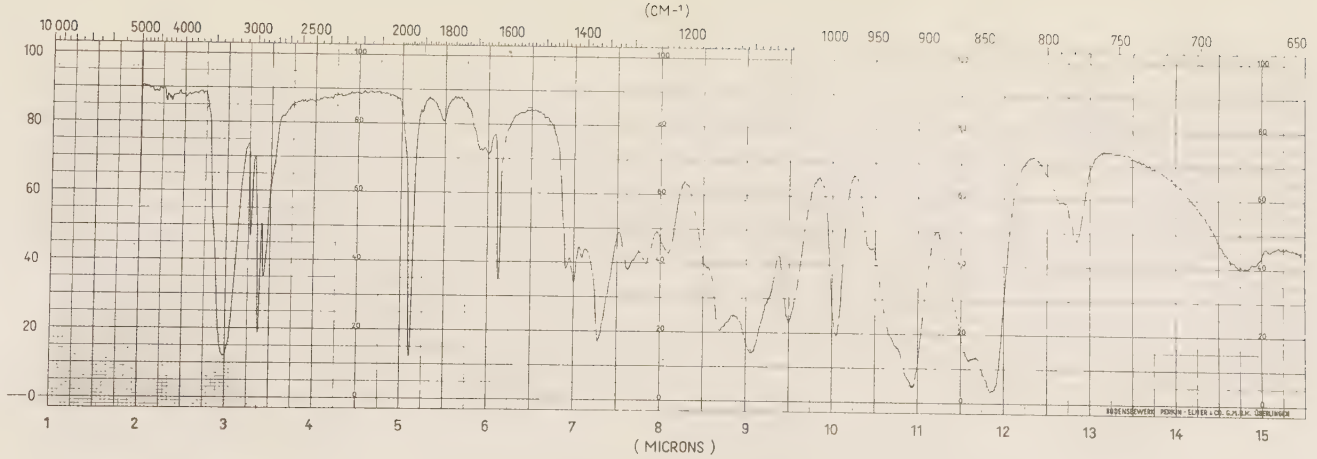
SPECTRES INFRAROUGES



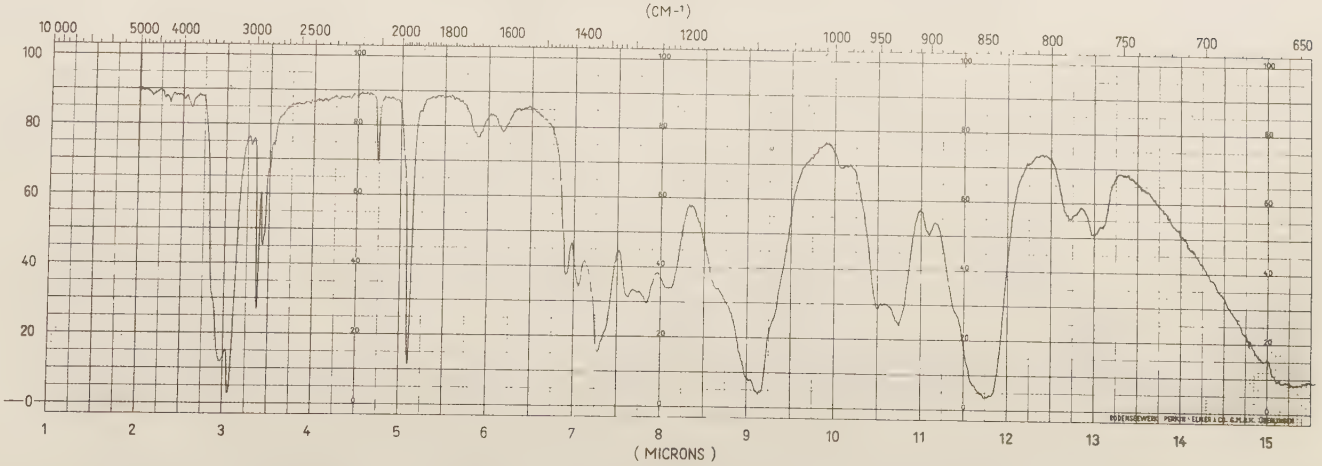
Méthyl-5 hexadiène-1, 2 one-4



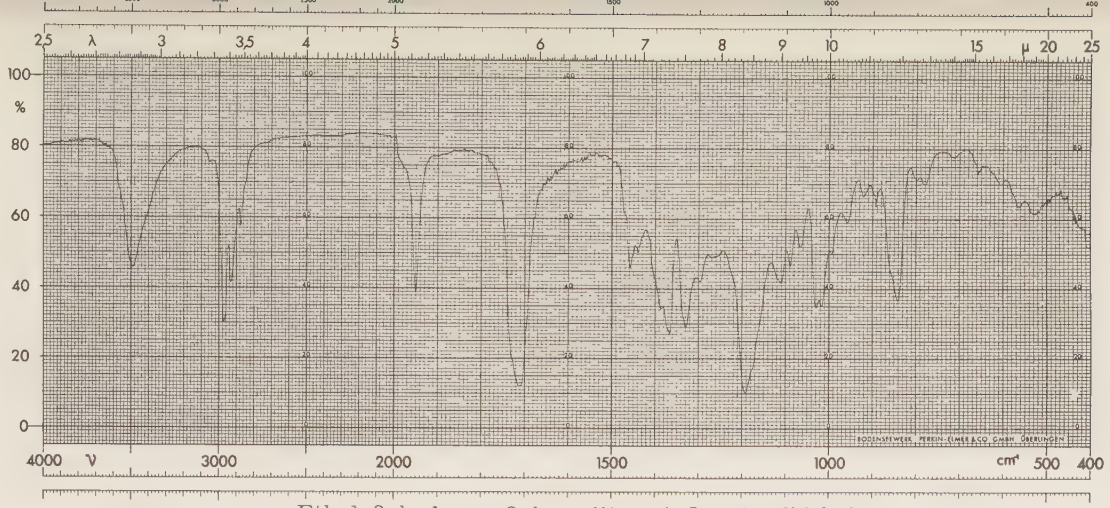
Méthyl-5 hexadiène-1, 2 ol-4



Méthyl-4 heptatriène-1, 2, 6 ol-4

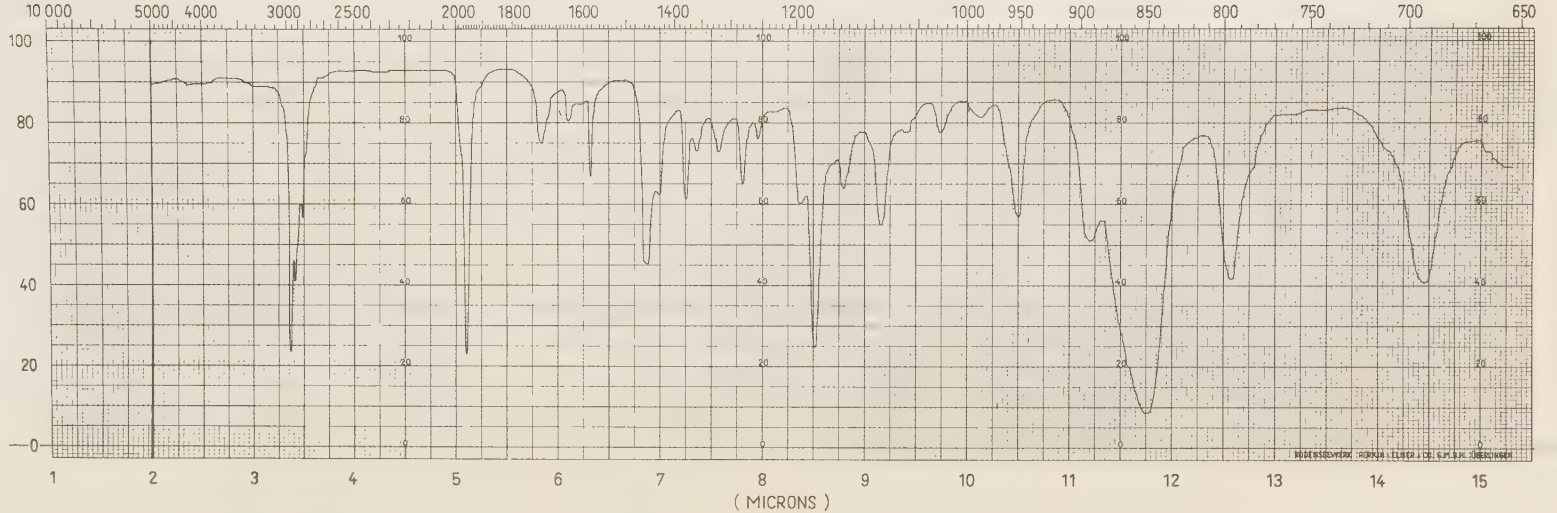


Méthyl-4 heptadiène-1, 2 yne-6 ol-4

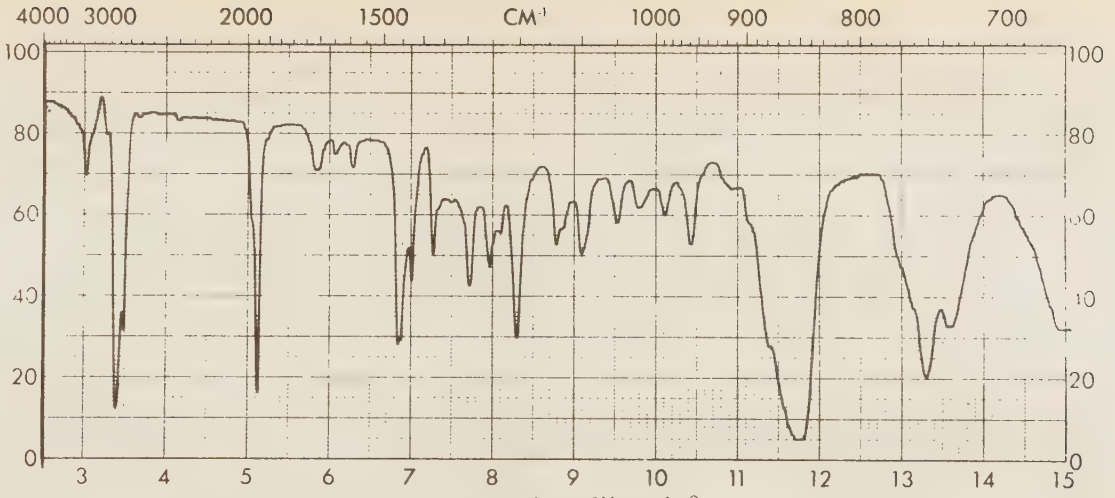


Ethyl-3 hydroxy-3 hexadiène-1, 5 oate d'éthyle

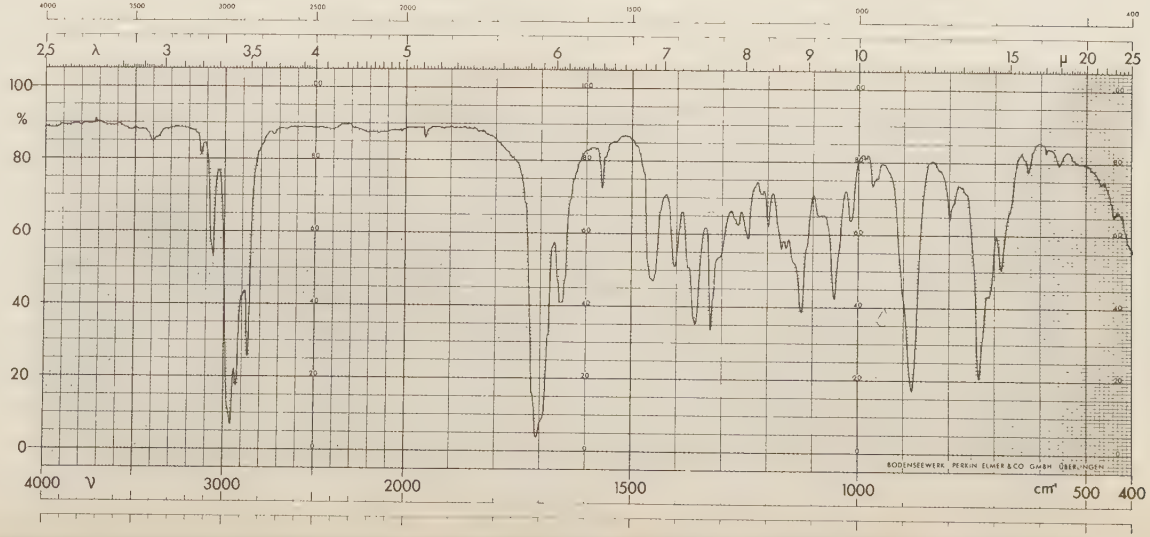
(CM-1)



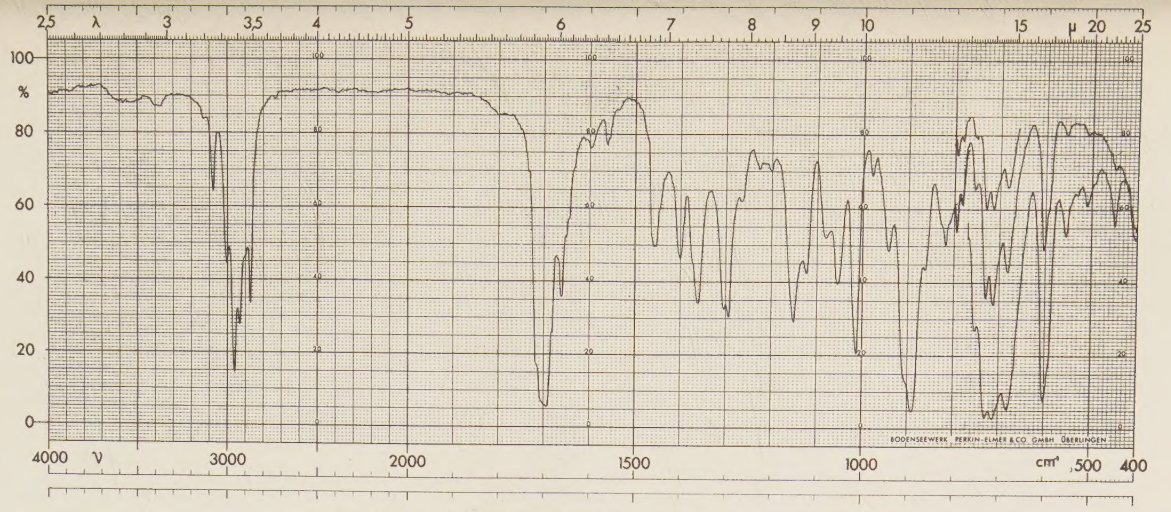
Bromo-4 hexadiène-1, 2



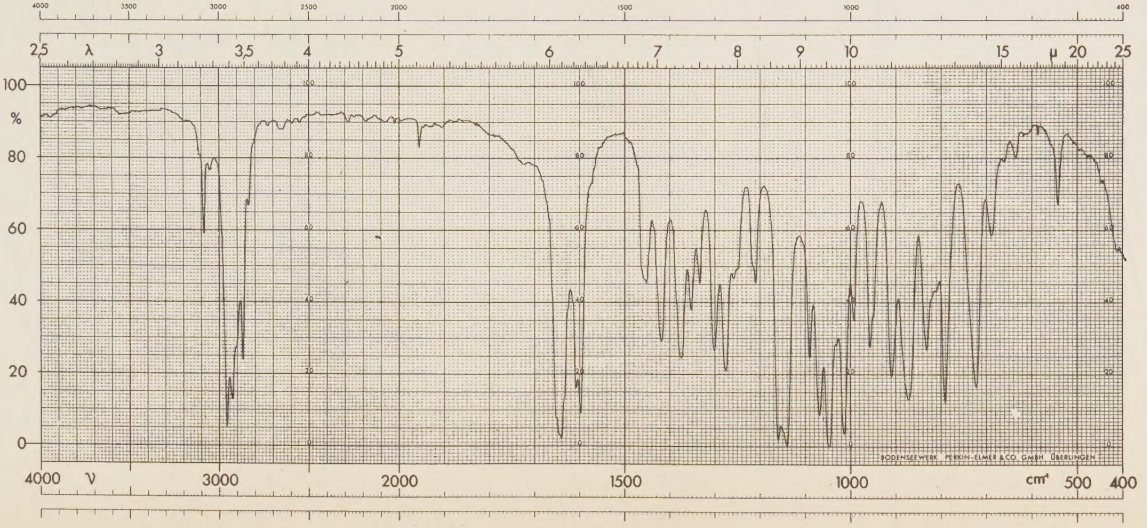
Chloro-4 hexadiène-1, 2

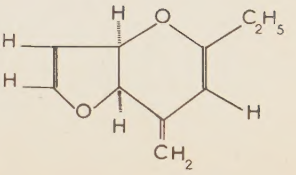


Butanoyl-2 méthylène-3 bicyclo (2, 2, 1) heptène-5



Butanoyl-2 méthylène-3 époxy-1, 4 cyclohexène-5





DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ISOMERISATION DE VALENCE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 165
1966